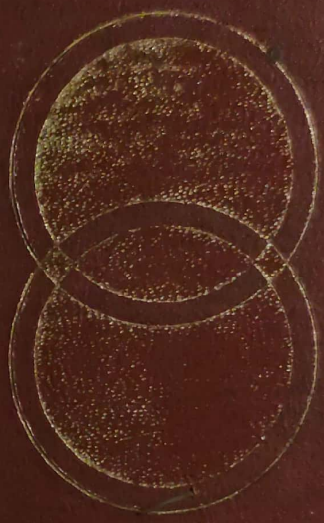
CHIMIE ANALITICĂ CANTITATIVĂ

CANDIN LITEANU
ELENA HOPÎRTEAN



VOLUMETRIA

EDIȚIA A SASEA

Scanned with OKEN Scanner

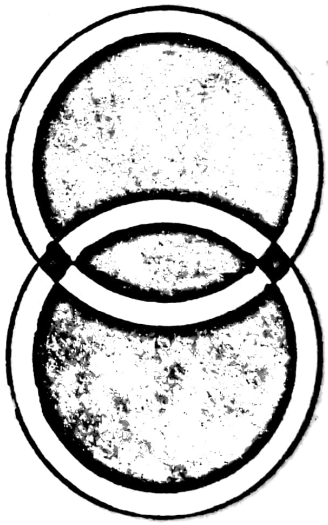
545
L66

Ministerul Educației și Învățământului
UNIVERSITATEA „BABEȘ—BOLYAI" Cluj
FACULTATEA DE CHIMIE

CANDIN LITEANU
ELENA HOPÎRTEAN

CHIMIE ANALITICĂ CANTITATIVĂ

VOLUMETRIA



BIBLIOTECA MUNICIPALĂ IAȘI

Ediția a șasea

296.928

EDITURA DIDACTICĂ ȘI PEDAGOGICĂ,
BUCUREȘTI

Scanned with OKEN Scanner

Lucrarea se adresează studenților din învățământul superior care au ca specialitate chimia, dar va putea fi folosită și de chimiștii și inginerii chimiști din institutele de cercetare și din producție.

Cartea cuprinde principalele metode de analiză volumetrică (reacții de neutralizare, oxido-reducere, precipitare, formare de complecși etc.), punîndu-se un deosebit accent pe partea teoretică a acestor metode. În acest mod, pe lîngă noțiunile practice, analistul își va însuși și partea teoretică, ceea ce îi va permite să poată adapta metodele cunoscute condițiilor specifice de desfășurare a activității în producție, respectiv de cercetare științifică.

*

Redactor:
ANA GHEORGHIU

Tehnoredactor:
OTTO NECȘOIU-PARASCHIV

Copertă:
EUGEN STOIAN

Scanned with OKEN Scanner

PREFAȚĂ LA EDIȚIA A ȘASEA

Necesitatea unei noi ediții s-a simțit nu numai din cauza epuizării ediției anterioare, apărută în 1969, dar și datorită unor noi dezvoltări survenite în acest domeniu al chimiei analitice.

În actuala ediție lucrării i se aduc numeroase completări și îmbunătățiri atît în problemele de interes teoretic cît și practic. S-au lăsat la o parte unele metode mai vechi, introducîndu-se în schimb altele noi apărute în literatura de specialitate.

Tratarea teoretică a unor probleme (prelucrarea matematică a rezultatelor analizei chimice, curbele de titrare redox, exponent redox, etc.) a fost de asemenea îmbunătățită.

În sfîrșit, în lucrare s-au introdus numeroase trimiteri bibliografice care permit utilizarea sa în scop documentar atît pentru cercetare cît și din punct de vedere al executării analizei.

Drept încheiere, se poate afirma că lucrarea a fost adusă în acel stadiu de elaborare care să reflecte semnificativ actuala etapă de dezvoltare a chimiei analitice titrimetrice.

AUTORII

PREFAȚĂ LA EDIȚIA A CINCEA

Ediția precedentă a Chimiei analitice cantitative. Volumetria, *apărută în 1964 s-a epuizat de mai bine de doi ani, fiind folosită de către studenții diferitelor facultăți cu profil chimic sau nechimic. Cartea este folosită tot mai mult și de către chimiștii din laboratoarele uzinale și din alte laboratoare, căci este de neimaginat o organizare științifică a producției fără un control sever al calității materiilor prime, al semifabricatelor și al produselor finite.*

Datorită acestor cauze s-a simțit necesitatea apariției unei noi ediții căreia i-au fost aduse unele completări și îmbunătățiri.

CANDIN LIȚEANU

PREFAȚĂ LA EDIȚIA A PATRA

Necesitatea apariției unei noi ediții s-a simțit nu numai din cauza epuizării ediției anterioare, apărută în 1962. Ritmul viu de dezvoltare a chimiei analitice ca de altfel al științei în general impunea o îmbunătățire a lucrării.

În această nouă ediție toate capitolele au fost considerabil dezvoltate și sistematizate. S-au introdus noi metode de analiză nu numai de importanță practică, dar care totodată exemplifică unele aspecte ale teoriei.

Dintre metodele noi de analiză introduse, multe sînt pentru substanțe organice, accentuînd prin aceasta că teoria și metodele chimiei analitice au un caracter general aplicîndu-se deopotrivă substanțelor anorganice și organice.

Pentru calculul analizelor s-au introdus noile mase atomice adoptate în 1961 de Uniunea Internațională de Chimie pură și aplicată.

Scanned with OKEN Scanner

O cunoaștere temeinică a teoriei constituie firul călăuzitor al chimistului analist în activitatea sa practică, ajutîndu-l nu numai să înțeleagă și să adapteze metode deja cunoscute condițiilor concrete de lucru, dar și să elaboreze noi metode de analiză menite ca alături de alte măsuri să perfecționeze activitatea întreprinderii sau instituției în care lucrează.

Nu trebuie să uităm niciodată că dacă uzura morală este dăunătoare în orice domeniu de activitate, în domeniul pregătirii cadrelor de specialiști cu înaltă calificare, o asemenea situație este cu deosebire dăunătoare.

Acestea au fost cosiderentele care au stat la baza elaborării celei de-a patra ediții.

CANDIN LIȚEANU

PREFAȚĂ LA EDIȚIA A TREIA

Ediția precedentă a Chimiei analitice cantitative. Volumetria, *apărută în 1959 și folosită atît de către studenții din învățămîntul superior cît și de către chimiștii din industrie și diferite laboratoare, s-a epuizat de peste un an. S-a simțit astfel necesitatea apariției unei noi ediții.*

În comparație cu ediția a doua, ediției a treia i-au fost aduse unele completări la partea teoretică. De asemenea, au fost completate și introduse cîteva noi metode de analiză de importanță practică.

CANDIN LIȚEANU

PREFAȚĂ LA EDIȚIA A DOUA

Organizarea științifică a producției în fabrici și uzine implică un control tehnic riguros, care trebuie să înceapă cu recepția materiilor prime, să se extindă asupra produselor intermediare și să se termine cu verificarea produselor finite.

Plecînd de la aceste considerente este evident că pentru asigurarea unei normale desfășurări a procesului de producție în actualele noastre uzine, precum și în marile unități în curs de construcție, chimistul analist trebuie să aibă la îndemînă metode precise și rapide.

În introducerea tehnicii noi, precum și în extinderea automatizării proceselor de producție, — căi importante pentru ridicarea productivității muncii, — analiza chimică joacă un rol important. „Chimia analitică este controlul universal și infailibil al oricărui proces de producție, din oricare domeniu, atît în industria chimică propriu-zisă, cît și în metalurgie, în industria combustibililor, în instalațiile edilitare sau industriale de alimentare cu apă, în agricultură, în industria alimentară, în medicină. Calitatea și, într-o mare măsură, cantitatea întregii producții, eficiența instalațiilor noastre tehnologice, sănătatea noastră depind de exactitatea și promptitudinea controlului analitic exercitat la locul și momentul potrivit"[1].

Nu numai pentru dezvoltarea producției, dar și pentru știință, chimia analitică are un mare rol.

Pentru lărgirea cîmpului de cunoaștere, pentru studiul transformării materiei, metodele chimiei analitice au avut și vor avea un rol esențial.

Cercetarea ce are drept scop sinteza de noi compuși se folosește în mare măsură de metodele chimiei analitice. Datele analizei chimice sînt decisive pentru lămurirea mecanismelor de sinteză și pentru evaluarea randamentelor. Cercetarea fizico-chimică a diferitelor echilibre nu se poate lipsi de metodele chimiei analitice.

Probleme de mare importanță pentru omenire, ca acelea în legătură cu biochimia insectelor, a ciupercilor, a microbilor, a virusurilor etc., vor putea fi rezolvate în măsura în care metodele chimiei analitice vor permite urmărirea transformărilor ce se petrec în aceste microorganisme.

[1] Acad. prof. *C. D. Nenițescu* „Contemporanul" nr. 51 1958.

Scanned with OKEN Scanner

Pentru a putea răspunde atîtor necesități chimia analitică trebuie să țină pasul cu cele mai noi realizări ale științei. Într-adevăr, în ultima vreme această ramură a chimiei a înregistrat progrese deosebite nu numai în ceea ce privește elaborarea de noi metode de analiză, ci și în introducerea de noi principii care lărgesc mult domeniul de activitate al chimistului analist.

Ținînd seamă, pe de o parte, de marea dezvoltare a industriei noastre, precum și de creșterea exigențelor în controlul proceselor tehnologice în unitățile noastre moderne de producție, iar pe de altă parte, datorită epuizării primei ediții a acestei lucrări, s-a simțit nevoia celei de-a doua ediții.

Experiența a arătat că această carte este folosită nu numai de studenții din diferite institute de învățămînt superior, ci și de chimiștii din industrie și din institutele de cercetări. Pentru ca lucrarea să-și atingă cît mai bine scopul, în ediția a doua au fost aduse unele îmbunătățiri.

S-a completat teoria unora din metodele de analiză (titrarea acizilor și bazelor polivalente, titrarea sărurilor cu hidroliză etc.). S-au simplificat anumite demonstrații, iar unele raționamente aproximative au fost înlocuite cu raționamente riguroase (titrarea prin precipitare etc.). S-au introdus metode cu un mare grad de exactitate, apărute în literatura de specialitate din ultimii anii.

A fost considerabil prelucrat capitolul de complexometrie, completat cu teoria și practica metodelor de titrare cu complexoni. Avînd în vedere largile posibilități deschise chimiei analitice de folosire a reacțiilor cu formare de complecși, se poate presupune că aceste complectări la capitolul metodelor complexometrice vor aduce foloase multiple atît studenților, cît și celor ce folosesc în producție această lucrare.

În actuala ediție capitolele III și IV au fost contopite în unul singur (capitolul. III) și astfel cartea cuprinde numai șase capitole.

CANDIN LITEANU

PREFAȚĂ LA EDIȚIA ÎNTÎI

Una dintre problemele cele mai importante pe care trebuie să le rezolve chimistul este aceea a determinării compoziției unei anumite substanțe sau a unui material, adică a stabilirii diferitelor elemente, ioni sau molecule care intră în compoziția acelui material. Ramura chimiei, care cercetează și aplică metodele chimice și fizico-chimice de analiză pentru studiul materiei, este chimia analitică, iar rolul pe care-l are sau pe care îl poate avea în dezvoltarea producției și a științei este dintre cele mai însemnate.

Dezvoltarea modernă a tehnicii și a științei reclamă metode de analiză cît mai precise și rapide. Trebuie să considerăm ca definitiv îndeplinită trecerea chimiei analitice din epoca empirismului, adică din epoca în care nu se mărginea decît la instituirea rețetelor de analiză, într-o epocă în care chimistul analist poate să prevadă desfășurarea proceselor analitice și, în consecință, poate stabili în prealabil condițiile de lucru pentru obținerea unui anumit rezultat.

Trecerea chimiei analitice din stadiul rețetelor de analiză în stadiul acesta cu mult mai înaintat a fost posibilă numai datorită pătrunderii necondiționate a metodelor chimiei fizice, a cuceririlor moderne ale chimiei anorganice și organice, în chimia analitică.

Chimistul analist care nu posedă în măsură suficientă bazele teoretice ale chimiei analitice va fi, în cel mai bun caz, un simplu executant de analize în serie. Laboratoarele uzinelor și cele de cercetări au nevoie de chimiști analiști care să poată adapta metodele cunoscute, condițiilor specifice de desfășurare a activității de producție, respectiv de cercetare științifică. Avînd în vedere uriașa dezvoltare a tehnicii și științei, chimistul analist, în oricare laborator ar lucra, nu trebuie să uite că el poate fi un factor de progres numai dacă laboratorul său va putea răspunde precis și la timp întrebărilor pe care uzina sau instituția de cercetări științifice le pune zilnic pentru asigurarea unei desfășurări optime a procesului de producție.

Plecînd de la aceste considerente a fost alcătuit prezentul manual de analiză volumetrică, destinat studenților din institutele de învățămînt superior, precum și chimiștilor din producție.

Acest manual este împărțit în șapte capitole, după tipul de reacție care stă la baza metodelor de lucru discutate, și anume capitolele metodelor: de neutralizare, redox, de precipitare, cu formare de complecși, cu formare de combinații puțin disociate etc.

Primul capitol tratează probleme comune tuturor metodelor volumetrice de analiză. Acest capitol, și deci manualul, începe cu tratarea prelucrării rezultatelor analizei chimice și în general a oricărui șir de determinări, problemă foarte importantă, dar care încă nu este suficient folosită. Considerațiile cuprinse în această parte pot fi folosite nu numai pentru prelucrarea rezultatelor analizei chimice, ci, așa cum de altfel arată și titlul, și pentru prelucrarea oricărei determinări, ca: verificarea aparaturii, stabilirea titrului etc. Pentru aceste motive s-a considerat nimerit ca ele să fie chiar la începutul manualului. Tot în acest capitol se expune pe scurt teoria modernă a soluțiilor.

Toate celelalte capitole conțin la început o parte teoretică care stă la baza respectivelor metode de analiză și apoi o serie dintre cele mai importante și caracteristice metode, cu o descriere suficient de amănunțită pentru a putea fi executate.

Sesizarea de către cititori a lipsurilor va fi primită cu recunoștință.

CANDIN LITEANU

Scanned with OKEN Scanner

TABLA DE MATERII

Prefață la ediția a șasea 5
Prefață la ediția a cincea 5
Prefață la ediția a patra 5
Prefață la ediția a treia 6
Prefață la ediția a doua 6
Prefață la ediția întîi 7
Introducere 21

Cap. **1. Generalități** 25

a. Prelucrarea rezultatelor analizei chimice 25
b. Curățirea vaselor de sticlă 38
c. Măsurarea volumelor. Aparatura . 39
d. Erorile la măsurarea volumelor . 44
e. Verificarea vaselor de măsurat volume 49
f. Corecția de cîntărire exactă în aer 52
g. Echivalent-gram 53
h. Exprimarea concentrațiilor . . . 55
i. Titrul soluțiilor 58
j. Factorul unei soluții 60
k. Obținerea soluțiilor exact normale din soluții aproximativ normale cu $F > 1$ 61
l. Substanțe etalon sau titrimetrice . 61
m. Despre dizolvanți 63
n. Activitatea și coeficientul de activitate 65
o. Constanta termodinamică de echilibru 74
p. Efectul salin secundar 76
Bibliografie 77

Cap. **2. Volumetria prin reacții de neutrazare** 78

A. *Introducere* 78

a. Disocierea apei 78
b. Acizi, baze, neutralizare, săruri, amfoliți 84
c. Exponent de hidrogen, *p*H 90
d. Calculul concentrației ionilor de hidrogen în soluțiile de acizi, baze și amfoliți 93
e. Calculul concentrației ionilor de hidrogen în soluțiile de săruri. Hidroliza 97
f. Hidroliza sărurilor acizilor și bazelor polivalente 110
g. Calculul concentrației ionilor de hidrogen în soluțiile tampon . . . 115
h. Indicatori de *p*H (adico-bazici) . 120
i. Soluții de comparație 143
j. Alegerea indicatorului la titrarea prin neutralizare 145
k. Eroarea de titrare în titrimetria prin neutralizare 146

B. *Alcalimetria* 175

a. Stabilirea titrului unei soluții $10^{-1}n$ de hidroxid de sodiu 175
b. Titrarea acizilor tari cu baze tari. Curba de titrare 178
c. Titrarea acizilor slabi monovalenți cu baze tari. Curba de titrare . . . 187
d. Titrarea acizilor slabi cu baze slabe. Curba de titrare 200
e. Titrarea amestecurilor de acizi . . 204
f. Titrarea acizilor polivalenți . . . 225
g. Titrarea sărurilor cu hidroliză acidă 231

C. *Acidimetria* 241

a. Stabilirea titrului unei soluții de acid clorhidric 241
b. Titrarea bazelor tari cu acizi tari. Curba de titrare 243
c. Titrarea bazelor slabe monovalente cu acizi tari. Curba de titrare . . 247
d. Titrarea bazelor slabe cu acizi slabi. Curba de titrare 256
e. Titrarea amestecurilor de baze . . 257
f. Titrarea bazelor polivalente . . . 260
g. Titrarea sărurilor cu hidroliză alcalină 263
Bibliografie 275

Scanned with OKEN Scanner

Cap. 3. Volumetria prin reacţii de oxido-reducere (redox) 277

I. *Generalităţi* 277

a. Reacţii de oxido-reducere (reacţii cu schimb de electroni) 277
b. Potenţial redox 278
c. Potenţial normal redox 280
d. Potenţial normal aparent redox . 281
e. Soluţii tampon redox 282
f. Amfoliţi redox 283
g. Stabilitatea sistemelor redox în apă 284
h. Echivalentul-gram în reacţiile redox 286
i. Modificarea potenţialului redox . 287
j. Viteza reacţiilor redox 294
k. Modificarea echilibrului în reacţiile redox 296
l. Calculul constantei de echilibru în reacţiile redox 297
m. Calculul raportului concentraţiilor la punctul de echivalenţă în titrarea redox 300
n. Calculul potenţialului la punctul de echivalenţă în titrarea redox 303
o. Calculul curbei de titrare prin reacţii redox 305
p. Titrarea amestecurilor de reducători 314
r. Titrarea amestecurilor de oxidanţi 317
s. Indicatori redox 320
t. Alegerea indicatorului la titrarea redox 328
u. Eroarea de titrare în titrimetria redox 329
v. Despre *r*H 335
z. Despre exponentul redox *p*Ox; exponent electronic *pe* 336

II. *Titrarea cu soluţii oxidante* 343

A. *Permanganometria* 344

a. Permanganometria în mediu acid 344
b. Determinări directe 349
c. Determinarea permanganometrică indirectă prin multiplicare a cationilor 355
d. Determinarea permanganometrică indirectă a oxidanţilor 357
e. Permanganometria în soluţie neutră sau aproape neutră 358
f. Permanganometria în mediu puternic alcalin 360

B. *Bicromatometria* 363

a. Prepararea şi stabilirea titrului soluţiei de bicromat 364
b. Determinări cu ajutorul soluţiei de bicromat 365

C. *Bromatometria* 368

a. Prepararea şi stabilirea titrului soluţiei de bromat 369
b. Determinări cu ajutorul soluţiei de bromat 370

D. *Iodatometria* 373

a. Prepararea şi stabilirea titrului soluţiei de iodat 374
b. Determinări cu soluţia de iodat care se reduce la iodură 375
c. Determinări cu soluţia de iodat care se reduce la iod 376
d. Determinări cu soluţia de iodat care se reduce la I^+ 377

E. *Vanadatometria* 382

a. Prepararea şi stabilirea titrului soluţiei de vanadat 383
b. Determinări cu ajutorul soluţiei de vanadat 384

F. *Cerimetria* 387

a. Prepararea şi stabilirea titrului soluţiei cerice 388
b. Determinări cu ajutorul soluţiei cerice 391

G. *Soluţia de bromat şi bromură* 397

a. Prepararea şi stabilirea titrului soluţiei de bromat şi bromură . . . 397
b. Determinări cu ajutorul soluţiei de bromat şi bromură 397

H. *Iodometria* 401

a. Prepararea şi stabilirea titrului soluţiei de iod 402
b. Determinarea iodometrică a reducătorilor 403
c. Determinarea iodometrică a oxidanţilor 411
d. Determinarea iodometrică a acizilor 417
e. Determinarea iodometrică indirectă a metalelor 420

III. *Titrarea cu soluţii reducătoare* 423

A. *Titanometria* 423

a. Prepararea şi stabilirea titrului soluţiei de sare titanoasă 423
b. Determinări cu soluţia titanoasă . 424

Scanned with OKEN Scanner

B. *Soluția de tiosulfat de sodiu* 426
C. *Soluția de sulfat feros* 428
D. *Soluția de arsenit de sodiu* 428
E. *Soluția de acid oxalic (oxalat de sodiu)* 428
F. *Soluția de hidrazină (hidrazinometria)* 429
a. Prepararea și stabilirea titrului soluției de hidrazină 429
b. Determinări cu soluția de hidrazină 431
G. *Soluția de hidrochinonă (hidrochinonometria)* 432
a. Prepararea și stabilirea titrului unei soluții de hidrochinonă 432
b. Determinări cu ajutorul soluției de hidrochinonă 434
H. *Soluția de metiloranj (heliantometria)* 436
Bibliografie 437

Cap. 4. Volumetria prin reacții cu formare de precipitate 442
A. *Curba de titrare prin precipitare* . . . 442
B. *Indicarea sfîrșitului titrării în titrimetria prin precipitare* 460
a. Indicatori reactivi ai ionilor . . . 461
b. Indicatori redox folosiți în titrimetria prin precipitare 466
c. Indicatori de adsorbție 467
d. Indicatori de redox-adsorbție . . 476
C. *Eroarea de titrare în titrimetria prin precipitare* 478
a. Titrarea anionilor 478
b. Titrarea cationilor 481
D. *Metode bazate pe reacții de precipitare* 483
a. Determinarea anionilor 483
b. Determinarea cationilor 510
E. *Volumetria prin precipitare hidrolitică* 515
a. Curba de titrare prin precipitare hidrolitică 516
b. Indicatori folosiți în volumetria prin precipitare hidrolitică 523
c. Determinări prin reacții de precipitare hidrolitică 523
Bibliografie 526

Cap. 5. Volumetria prin reacții cu formare de complecși Complexometria 529
A. *Volumetria care utilizează reacții cu formare de complecși în trepte* 529
a. Curba de titrare 530
b. Eroarea de titrare. 533
c. Determinări prin reacții cu formarea de complecși în trepte 535
B. *Volumetria care utilizează reacții în care complexul nu se formează în trepte (chelatometria)* 544
a. Importanța analitică a efectului de chelatizare 545
b. Despre complexoni 547
c. Stabilitatea complexonaților . . . 554
d. Curba de titrare complexometrică 560
e. Indicarea sfîrșitului titrării în titrimetria cu complexoni 568
f. Alegerea indicatorului la titrarea cu complexoni. 577
g. Eroarea de titrare în titrimetria cu complexoni 578
C. *Metode de determinare a cationilor* . . 580
a. Prepararea și stabilirea titrului soluției de complexon III 581
b. Titrarea soluțiilor cu un singur cation 582
Titrarea directă 582
Titrarea directă în prezență de ion auxiliar 589
Titrarea prin substituție 590
Titrarea indirectă 593
Procedee speciale 598
c. Titrarea amestecurilor de cationi 602
Complexarea selectivă 602
Decomplexarea selectivă 603
Descompunerea selectivă a complexonaților. 603
Precipitarea selectivă 604
Extracția selectivă 604
Variația de *p*H 604
Viteza diferită de formare a complexonaților. 610
Titrarea cu complexoni selectivi . 611
Variația valenței cationilor . . . 611
Procedee combinate 611
D. *Metode de determinare a anionilor* . . 619
E. *Metode de determinare a substanțelor organice* 624
a. Metode bazate pe formarea unor compuși greu solubili, bine definiți cu cationii metalici 624

b. Metode bazate pe formarea de precipitate cu anionii complecşi . . . 626
c. Metode bazate pe interacţiunea redox cu metalele sau cu complexonaţii metalelor 627
d. Metode bazate pe schimbul ionic al cationului organic cu Mg^{2+} . . 628

F. *Determinarea oxidanţilor şi reducătorilor* 629
a. Determinarea oxidanţilor. 629
b. Determinarea reducătorilor . . . 629

G. *Determinarea gazelor şi vaporilor* . . 629

Bibliografie 631

Cap. **6. Volumetria prin reacţii cu formare de combinaţii mercurice puţin disociate (Mercurimetria)** 635

a. Curba de titrare 635
b. Indicarea sfîrşitului titrării în mercurimetrie 638
c. Eroarea de titrare. 639
d. Prepararea şi titrarea soluţiei de azotat mercuric 642
e. Determinări prin reacţii cu formare de combinaţii mercurice puţin disociate 643

Bibliografie 648

Anexe 649

A. *Determinarea intervalului de viraj al indicatorilor* 649
a. Metoda spectrofotometrică 651
b. Metoda colorimetrică 654

B. *Masele atomice ale elementelor* (1972) 656

C. *Constantele de disociaţie ale unor electroliţi la temperatura obişnuită* . . . 658
a. Acizi anorganici 658
b. Baze anorganice 659
c. Acizi organici 660
d. Baze organice. 662
e. Amfoliţi 664

D. *Potenţialele normale redox ale unor sisteme* 664

E. *Solubilitatea în apă a unor substanţe greu solubile la temperatura obişnuită* 666

F. *Constantele de nestabilitate ale unor complecşi* 667

Index alfabetic 670
Index autori 680

Scanned with OKEN Scanner

СОДЕРЖАНИЕ

Предисловие к шестому изданию . . . 5
Предисловие к пятому изданию 5
Предисловие к четвертому изданию . . . 5
Предисловие к третьему изданию 6
Предисловие к второму изданию . . . 6
Предисловие к первому изданию . . . 7

Введение 21

Глава. **1. — Общие понятия** 25

а. Переработка результатов химического анализа 25
б. Очистка стеклянной посуды . . 38
в. Измерение объемов. Аппаратура 39
г. Погрешности при измерении объемов 44
д. Проверка посуды для измерения объемов 49
е. Коррекция при точном взвешивании в воздухе 52
ж. Грамм-эквивалент 53
з. Выражение концентрации . . . 55
и. Титр растворов 58
к. Фактор одного раствора 60
л. Получение точно нормальных растворов из приблизительно нормальных растворов с $F > 1$ 61
м. Эталонные или титриметрические вещества 61
н. О расворителях 63
о. Активность и коэффициент активности 65
п. Термодинамическая константа равновесия 74
р. Вторичный салиный эффект . . 76

Библиография 77

Глава. **2. — Объемный анализ с реакциями нейтрализации** 78

A. Введение 78
а. Дисоцсицаия воды 78
б. Кислоты, основания, соли, амфолиты 84
в. Экспонент водорода, pH 90
г. Расчет концентрации ионов водорода в растворах кислот, основания и амфолитов 93
д. Расчет концентрации ионов водорода в растворах солей. Гидролиз 97
е. Глидролиз солей поливалентных кислот и основания 110
ж. Расчет концентрации ионов водорода в буферных растворах . . 115
з. Индикаторы для pH (кислотно-основные) 120
и. Растворы для сравнения 143
к. Подбор индикаторов для титрования при нейтрализации . . . 145
л. Погрешность титрования в нейтрализационной титровании. . . 146

B. *Алькалиметрия* 175
а. Установление титра 10^{-1}н раствора гидрокиси натрия 175
б. Титрование сильных кислот с сильными основаниями. Кривая титрования 178
в. Титрование слабых одновалентных кислот с сильными основаниями. Кривая титрования . . . 187
г, Титрование слабых моновалентных кислот с слабыми основаниями. Кривая титрования 200
д. Титрование смеси кислот . . . 204
е. Титрование поливалентных кислот 225
ж. Титрование солей с кислым гидлизом 231

C. *Ацидиметрия* 241
а. Установление титра раствора соляной кислоты 241
б. Титрование сильных оснований с сильными кислотами. Кривая титрования 243

Scanned with OKEN Scanner

в. Титрование слабых одновалентных оснований с сильными кислотами. Кривая титрования . . . 247
г. Титрование слабых оснований с слабыми кислотами. Кривая титрования 256
д. Титрование смеси оснований . . 257
е. Титрование поливалентных оснований 260
ж. Титрование солей с щелочным гидролизом 263
Библиография 275

Глава. 3. — Объемный анализ с реакциями окисления-восстановления *(редокс)* 277

I. — *Общие понятия* 277

а. Реакции окисления-восстановления/реакции с обменом электронов/ 277
б. Окислительно-восстановительный потенциал (Редокс потенциал) 278
в. Нормальный редокс потенциал 280
г. Нормальный кажущийся редокс потенциал 281
д. Буферные редокс растворы . . 282
е. Окислительно-восстановительные амфолиты 283
ж. Стабильность окислительно-восстановительных систем в воде . . 284
з. Грамм-эквивалент в окислительно-восстановительных реакциях 286
и. Изменение редокс потенциала . . 287
к. Скорость окислительно-восстановительных реакции 294
л. Изменение равновесия в редоксных реакциях 296
м. Расчет константы равновесия в редоксных реакциях 297
н. Расчет отношения концетрации в эквивалентной точке в редоксном титровании 300
о. Расчёт потенциала в эквивалентной точке в редоксном титровании 303
п. Расчет кривой титравания при редоксных реакциях 305
р. Титрование смеси восстановителей 314
с. Титрование смеси окислителей . 317
т. Окислительно- восстановительные индикаторы. (Редокс индикаторы 320
у. Выбор индикатора в редоксном титровании 328
ф. Погрешность титрования в редоксной титриметрии 329
х. О pH 335
ц. Об экспоненте редокс pOx, электронный экспонент pe. 336

II. — *Титрование с окислительными растворами* 343

А. *Перманганометрия* 344

а. Перманганометрия в кислой среде 344
б. Прямые определения 349
в. Перманганомерическое определение, указанное в случае умножения катионов 355
г. Косвенное перманганометрическое определение окислителей . . 357
д. Перманганометрия в нейтральном или почти нейтральном растворе 358
е. Перманганометрия в сильно алькалийной среде 360

В. *Бихроматометрия* 363

а. Получение и установление титра раствора бихромата 364
б. Определения с помощью раствора бихромата 365

Г. *Броматометрия* 368

а. Получение и установление титра раствора бромата 369
б. Определения с помощью раствора бромата 370

Д. *Иодатометрия* 373

а. Получение и установление титра раствора иодата 374
б. Определения с раствором иодата, восстановившийся к иодистому раствору 375
в. Определения с раствором иодата, восстановившийся к иоду . . . 376
г. Определения с раствором иодата, восстановившийся к I^+ 377

Е. *Ванадатометрия* 382

а. Получение и установление титра раствора ванадата 383
б. Определения с помощью раствора ванадате 384

Ж. *Цериметрия* 387

а. Получение и установление титра церистого раствора 388
б. Определения с помощдю церистого раствора 391

Scanned with OKEN Scanner

З. *Броматный и бромистый раствор* 397
а. Получение и установление титра броматного и бромистого раствора 397
б. Определения с помощью броматного и бромистого раствора . . . 397

И. *Иодометрия* 401
а. Получение и установление титра раствора иода 402
б. Иодометрическое определение восстановителей 403
в. Иодометрическое определение окислителей 411
г. Иодометрическое определение кислот 417
д. Косвенное иодометрическое определение металлов 420

III. — *Титрование с восстановительными растворами* 423

А. *Титанометрия* 423
а. Получение и установление титра раствора титанистой солй . . . 423
б. Определения с титанистым раствором 424

Б. *Раствор тиосульфата натрия* . . . 426

В. *Раствор железистого сульфата* . . 428

Г. *Раствор мышиякистого натрия* . . 428

Д. *Раствор щавелевой кислоты/оксалат натрия/* 428

Е. *Раствор гидразина/гидразинометрия/* 429
а. Получение и установление титра раствора гидразина 429
б. Определения с раствором гидразина 431

ж. *Раствор гидрокинона/гидрокинометрия/* 432
а. Получение и уставление титра раствора гидрокинона 432
б. Определение с помощью раствора гидрокинона 434

З. *Раствор метилоранжа*/гелиантометрия/ 436

Библиография 437

Глава. 4. — **Объемный анализ с реакциями осаждения** 442

А. *Кривая титрования при осаждении* 442

Б. *Указание конца титрования в титриметрии с осаждением* 460
а. Реактивные индикаторы ионов 461
б. Редокс пидикаторы использованы в титриметрии с осаждением 466
в. Адсорбционные индикаторы . . 467
г. Редокс — абсорбционные индикаторы 476

В. *Погрешность титрования в титриметрии с осаждением* 478
а. Титрование анионов 478
б. Титрование катионов 481

Г. *Методы основанные на реакциях осаждения* 483
а. Определение анионов 483
б. Определение катионов 510

Д. *Объемный анализ при гидролитическом осаждении* 515
а. Кривая титрования при гидролитическом осаждении 516
б. Индикаторы использаванные в объемном анализе при гидролитическом осаждении 523
в. Определения при реакциях гидролического осаждения 523

Библиография 526

Глава. **5. — Объемный анализ с реакциями создания комплексов Комплексометрия** 529

А. *Объемный анализ использовавший реакции с созданием ступенчатых комплексов* 529
а. Кривая титрования 530
б. Погрешность титрования . . . 533
в. Определения при реакции с созданием ступенчатых комплексов 535

Б. *Объемный анализ использовавший реакции в которых комплексы не создаются в ступениях/хелатометрия/* 544
а. Аналитическое значение эффекта хелатизации 545
б. О комплексонах 547
в. Стабильность комплексонатов . 554
г. Комплексометрическая кривая титрования 560
д. Указание конца титрования в титриметрии с комлексонами . . 568

Scanned with OKEN Scanner

е. Выбор индикатора в титровании с комплексонами 577
ж. Погрешность титрования в титриметрии с комплексонами 578

В. *Методы определения катионов* . . 580
а. Получение и установление титра раствора комплексона III . . . 581
б. Титрование растворов с одним катионом 582
Прямое титрование 582
Прямое титрование при наличии вспомогательного иона 589
Титрование при замещении . . 590
Косвенное титрование 593
Специальные процедуры 598
г. Титрование смеси катионов . . 602
Селективное комплексование . . 602
Селективное декомплексование . 603
Селективное декомплексование комплексонатов 603
Селективное осаждение 604
Селективное экстррагирование . 604
Изменение pH 604
Разная скорость создания комплексонатов 610
Титрование селективмыми комплексонами 611
Изменение валентности катионов 611
Комбинированные процедуры . 611

Г. *Методы определения анионов* . . . 619

Д. *Методы определения органических веществ* 624
а. Методы основанные на создании хорошо определенных соединений с металлическими катионами 624
б. Методы основанные на создании осадок с комплексными анионами 626
в. Методы основанные на редоксном взаимодействии с металлами или с комплексонатами металлов . . 627
г. Методы основанные на ионном обмене органического катиона с Mg^{2+} 628

Е. *Определение окислителей и восстановителей* 629
а. Определение окислителей . . . 629
б. Определение восстановителей. . 629

Ж. *Определение газов и паров* 629

Библиография 631

Глава. **6. — Объемный анализ с реакциями с созданием мало диссоциируемых ртутных соединений. (Меркуриметрия)** 635

а. Кривая титрования 635
б. Указание конца титрования в меркуриметрии 638
в. Погрешность титрования . . . 639
г. Получение и титрование раствора азотнокислой ртути 642
д. Определения при реакциях с созданием мало диссоциируемых ртутных соединений 643

Библиография 648

Приложения 649

А. *Определение интервала виража индикаторов* 649
а. Спектрофотометрический метод . 651
б. Колориметрический метод . . . 654

Б. *Атомные веса элементов*/1972/ . . . 656

В. *Константы диссоциации электролитов при обыкновенной температуре* 658
а. Неорганические кислоты . . . 658
б. Неорганические основания . . . 659
в. Органические кислоты 660
г. Органические основания 662
д. Амфолиты 664

Г. *Нормальные редосные потенциалы систем* 664

Д. *Растворимость в воде мало растворимых веществ при обыкновенной температуре* 666

Е. *Константы нестойкости комплексов* 667

Альфавитный индекс 670
Индекс авторов 680

Scanned with OKEN Scanner

Tabela 3

Valorile variabilei F în funcție de numărul gradelor de libertate k_1 și k_2 pentru $P = 95\%$

k_2 \ k_1	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1	161	200	216	255	230	234	237	239	241	242
2	18,51	19,00	19,16	19,25	19,30	19,33	19,36	19,37	19,38	19,39
3	10,13	9,55	9,28	9,12	9,01	8,94	8,88	8,84	8,81	8,78
4	7,71	6,94	6,59	6,39	6,26	6,16	6,09	6,04	6,00	5,96
5	6,61	5,79	5,41	5,19	5,05	4,95	4,88	4,82	4,78	4,74
6	5,99	5,14	4,76	4,53	4,39	4,28	4,21	4,15	4,10	4,06
7	5,59	4,74	4,35	4,12	3,97	3,87	3,79	3,73	3,68	3,63
8	5,32	4,46	4,07	3,84	3,69	3,58	3,50	3,44	3,39	3,34
9	5,12	4,26	3,86	3,63	3,48	3,37	3,29	3,23	3,18	3,13
10	4,96	4,10	3,71	3,48	3,33	3,22	3,14	3,07	3,02	2,97

Tabela 4

Valorile variabilei F în funcție de numărul gradelor de libertate k_1 și k_2 pentru $P = 99\%$

k_2 \ k_1	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1	4 052	4 999	5 403	5 625	5 764	5 859	5 928	5 981	6 022	6 056
2	98,49	99,00	99,17	99,25	99,30	99,33	99,34	99,36	99,38	99,40
3	34,12	30,81	29,46	28,71	28,24	27,91	27,67	27,49	27,34	27,23
4	21,20	18,00	16,69	15,98	15,52	15,21	14,98	14,80	14,66	14,54
5	16,26	13,27	12,06	11,39	10,97	10,67	10,45	10,27	10,15	10,05
6	13,74	10,92	9,78	9,15	8,75	8,47	8,26	8,10	7,98	7,87
7	12,25	9,55	8,45	7,85	7,46	7,19	7,00	6,84	6,71	6,62
8	11,26	8,65	7,59	7,01	6,63	6,37	6,19	6,03	5,91	5,82
9	10,56	8,02	6,99	6,42	6,06	5,80	5,62	5,47	5,35	5,26
10	10,04	7,56	6,55	5,99	5,64	5,39	5,21	5,06	4,95	4,85

3. Compararea rezultatelor (mediilor) obținute cu aceeași metodă și pe același material, de către doi chimiști analiști în același laborator sau în laboratoare diferite, ori de același chimist în laboratoare diferite. Acest caz se ivește de multe ori în practică și în fond problema care se pune este de a stabili dacă cele două rezultate (medii), obținute după aceeași metodă și pe același material, se deosebesc esențial (eroare sistematică) sau se deosebesc numai întîmplător.

Dacă se notează cu σ_1^2 și σ_2^2 dispersiile care ar caracteriza cele două serii de multe determinări, n_1, respectiv n_2, iar cu $\overline{X}_1$ și $\overline{X}_2$ mediile aritmetice corespunzătoare, abaterea normată z devine:

$$z = \frac{|\overline{X}_1 - \overline{X}_2|}{\sqrt{\frac{\sigma_1^2}{n_1} + \frac{\sigma_2^2}{n_2}}}. \qquad (I.14)$$

296.928

BIBLIOTECA MUNICIPALĂ IAȘI

Scanned with OKEN Scanner

Folosindu-se aceeaşi metodă se admite că σ_1^2 şi σ_2^2 nu diferă semnificativ pentru o anumită probabilitate, formula (I.14) devine:

$$z = \frac{|\overline{X}_1 - \overline{X}_2|}{\sigma \sqrt{\frac{n_1 + n_2}{n_1 \cdot n_2}}}, \qquad (I.14')$$

unde:

$$\sigma = \sqrt{\frac{k_1\sigma_1^2 + k_2\sigma_2^2}{k_1 + k_2}}. \qquad (I.15)$$

Dacă numărul determinărilor este redus, se obţin în cele două serii dispersii de selecţie s_1^2 şi s_2^2. În acest caz estimaţia s a abaterii medii pătratice σ va fi dată de relaţia:

$$s = \sqrt{\frac{k_1 \cdot s_1^2 + k_2 \cdot s_2^2}{k_1 + k_2}}, \qquad (I.15')$$

iar prin înlocuirea în formula (I.14') a lui σ cu s şi luînd mediile aritmetice de selecţie, mărimea z se transformă în mărimea:

$$t = \frac{|\overline{X}_1 - \overline{X}_2|}{s \sqrt{\frac{n_1 + n_2}{n_1 \cdot n_2}}}. \qquad (I.16)$$

Variabila t definită astfel are o distribuţie Student cu $k = k_1 + k_2 = n_1 + n_2 - 2$ grade de libertate.

Aşadar, dacă pentru o anumită probabilitate valoarea t calculată cu formula (I.16) este mai mare decît valoarea t corespunzătoare pentru $n_1 + n_2 - 2$ grade de libertate, cele două rezultate $\overline{X}_1$ şi $\overline{X}_2$ sînt diferite, din punct de vedere statistic pentru probabilitatea aleasă, respectiv dacă $|\overline{X}_1 - \overline{X}_2| > t \cdot s \sqrt{\frac{n_1 + n_2}{n_1 \cdot n_2}}$, $\overline{X}_1 \neq \overline{X}_2$. În caz contrar, cele două rezultate se deosebesc numai întîmplător, sînt deci identice din punct de vedere statistic, iar media lor $\overline{X}$ va fi:

$$\overline{X} = \frac{n_1\overline{X}_1 + n_2\overline{X}_2}{n_1 + n_2}. \qquad (I.17)$$

Se apreciază că diferenţa este semnificativă dacă $t \geqslant t_{95\%}$ şi foarte semnificativă dacă $t \geqslant t_{99\%}$.

Să considerăm acum următoarele două serii de determinări:

5,48; 5,47; 5,43; 5,38; 5,42; 5,42 și

5,50; 5,57; 5,52; 5,64; 5,66; 5,54.

$$\overline{X}_2 = 5{,}43,\ \overline{X}_1 = 5{,}57,\ s_2^2 = 1{,}36 \cdot 10^{-3} \text{ și } s_1^2 = 4{,}26 \cdot 10^{-3},$$

$$F = \frac{4{,}26 \cdot 10^{-3}}{1{,}36 \cdot 10^{-2}} = 3{,}06.$$

Pentru $k_1 = 5$, $k_2 = 5$ și $P = 95\%$, $F = 5{,}05$, încît deosebirea dintre cele două dispersii de selecție nu este semnificativă, dispersiile de selecție sînt egale din punct de vedere statistic și deci se poate considera că ele estimează aceeași dispersie generală σ^2. De aceea se poate scrie:

$$s = \sqrt{\frac{k_1 s_1^2 + k_2 s_2^2}{k_1 + k_2}} = \sqrt{\frac{5 \cdot 4{,}26 \cdot 10^{-3} + 5 \cdot 1{,}36 \cdot 10^{-3}}{5 + 5}} = 5{,}30 \cdot 10^{-2} \text{ și}$$

$$t = \frac{5{,}57 - 5{,}43}{5{,}30 \cdot 10^{-2} \sqrt{\frac{6+6}{6 \cdot 6}}} = 4{,}57.$$

Pentru $k = 6 + 6 - 2 = 10$ și $P = 95\%$, $t = 2{,}23$. Așadar, deoarece $t > t_{95\%}$, deosebirea dintre cele două rezultate este semnificativă. Pentru $t = 4{,}57$ corespunde o probabilitate cuprinsă între 99% și 99,9%, încît diferența dintre cele două rezultate este de fapt mai mult decît foarte semnificativă.

4. **Compararea rezultatelor (mediilor) obținute cu două metode, de doi chimiști analiști în același laborator sau în laboratoare diferite sau de un chimist analist în același laborator ori în laboratoare diferite.** Problema care se pune este aceeași ca în cazul precedent, iar mărimea z va fi dată de formula (I.14), adică:

$$z = \frac{|\overline{X}_1 - \overline{X}_2|}{\sqrt{\frac{\sigma_1^2}{n_1} + \frac{\sigma_2^2}{n_2}}},$$

în care σ_1^2 și σ_2^2 sînt dispersiile celor două metode ($\sigma_1^2 \neq \sigma_2^2$).

Folosind însă în formula (I.14) mărimile de selecție, mărimea z devine:

$$t = \frac{|\overline{X}_1 - \overline{X}_2|}{\sqrt{\frac{s_1^2}{n_1} + \frac{s_2^2}{n_2}}}. \qquad \text{(I.18)}$$

Mărimea t astfel definită are o distribuţie Student numai dacă se consideră că are:

$$k = \frac{1}{\frac{c^2}{k_1} + \frac{(1-c)^2}{k_2}} \text{ grade de libertate,} \qquad \text{(I.19)}$$

în care:

$$c = \frac{\frac{s_1^2}{n_1}}{\frac{s_1^2}{n_1} + \frac{s_2^2}{n_2}}.$$

Astfel, pentru cele două serii de determinări (p. 32) ale căror dispersii de selecţie au fost comparate şi găsite diferite, se obţine:

$$t = \frac{6{,}05 - 5{,}80}{\sqrt{\frac{1{,}67 \cdot 10^{-2}}{4} + \frac{1{,}60 \cdot 10^{-1}}{5}}} = 1{,}31,$$

$$c = \frac{\frac{1{,}67 \cdot 10^{-2}}{4}}{\frac{1{,}67 \cdot 10^{-2}}{4} + \frac{1{,}60 \cdot 10^{-1}}{5}} = 0{,}115 \text{ şi}$$

$$k = \frac{1}{\frac{(0{,}115)^2}{3} + \frac{(1 - 0{,}115)^2}{4}} = 5.$$

Pentru $k = 5$ şi $P = 95\%$, $t = 2{,}57$, astfel încît cele două metode etc. au numai dispersii diferite, dar mediile nu diferă semnificativ.

5. **Eliminarea rezultatelor îndoielnice** este o problemă de mare importanţă pentru chimistul analist şi se pune atunci cînd, într-o serie mică de determinări, una este mult diferită de restul şirului. A elimina o determinare, din cele puţine obţinute, fără a fi necesar, ar fi o pierdere. Înglobarea în medie, fiind totuşi afectată de o eroare sistematică, poate modifica mult media şi „impurifică" întregul rezultat.

Pentru rezolvarea acestei importante probleme s-au propus mai multe criterii. Iată unul dintre acestea, care foloseşte criteriul t din distribuţia Student [6].

Se calculează mărimea t cu ajutorul formulei:

$$t = \frac{|\bar{X}_{n-1} - X_d|}{s\sqrt{\frac{n}{n-1}}}, \qquad \text{(I.20)}$$

în care X_d este determinarea nesigură, $\overline{X}_{n-1}$ este media aritmetică calculată cu restul de $n-1$ determinări, iar

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{n-1} (\overline{X}_{n-1} - X_i)^2}{n-2}}. \qquad (I.21)$$

Dacă $t > t_P$ pentru probabilitatea aleasă, rezultatul nesigur se va elimina; în caz contrar, nu va mai fi îndoielnic și participă la calculul mediei aritmetice alături de celelalte.

Astfel din seria de determinări:

$$8{,}40\,;\ 8{,}74\,;\ 8{,}80,$$

există îndoială asupra primului rezultat. Se va proceda astfel:

$$\overline{X}_{n-1} = 8{,}77, \quad s = 4{,}24 \cdot 10^{-2}$$

și deci:

$$t = \frac{8{,}77 - 8{,}40}{4{,}24 \cdot 10^{-2}\sqrt{\frac{3}{2}}} = 7{,}13.$$

Pentru $P = 95\%$ și $k = 2 + 1 - 2 = 1$, $t = 12{,}71$, deci întrucît $t < t_P$ acest rezultat se deosebește numai întîmplător de celelalte, astfel încît nu va fi eliminat.

Uneori, aceeași problemă se pune nu cu o determinare a aceluiași chimist, ci cu o medie aritmetică obținută în alt laborator, asupra aceluiași material, de un alt chimist, dar după aceeași metodă. Problema eliminării dintr-un șir de medii a unei asemenea medii aritmetice se rezolvă întocmai ca și în cazul unor determinări efectuate de același chimist în același laborator.

Un criteriu mult mai simplu de folosit în vederea eliminării valorilor dubioase dintr-un șir de date experimentale este criteriul Q [7]. Să considerăm în acest caz următorul șir de valori: 0,21; 0,20; 0,22; 0,22; 0,18; 0,21; 0,26; 0,19.

Pentru aplicarea acestui criteriu, mai întîi se aranjează seria de valori într-un șir crescător și apoi se calculează distanța de la observația dubioasă X_d pînă la observația cea mai apropiată X_{d-1}, după care se calculează valoarea raportului:

$$Q = \frac{X_d - X_{d-1}}{X_n - X_1}, \qquad (I.22)$$

în care X_n este ultima valoare (poate fi chiar X_d), iar X_1 este cea mai mică.

Dacă valoarea Q astfel obținută depășește valoarea tabelară Q_P (tabela 5), atunci valoarea X_d va fi eliminată. Pentru valorile următoare se repetă operația pînă la îndeplinirea condiției $Q \leqslant Q_P$.

Tabela 5

Valorile variabilei Q în funcţie de numărul determinărilor n şi al probabilităţii P.

Nr. determinărilor	Probabilitatea P			
	95%	98%	99%	99,5%
3	0,941	0,976	0,988	0,994
4	0,765	0,846	0,889	0,926
5	0,642	0,729	0,780	0,821
6	0,560	0,644	0,698	0,740
7	0,507	0,586	0,637	0,680
8	0,468	0,543	0,590	0,634
9	0,437	0,510	0,555	0,598
10	0,412	0,483	0,527	0,568
11	0,392	0,460	0,502	0,542
12	0,376	0,441	0,482	0,522
13	0,361	0,425	0,465	0,503
14	0,349	0,411	0,450	0,488
15	0,338	0,399	0,438	0,475
16	0,329	0,388	0,426	0,463
18	0,313	0,370	0,407	0,442
20	0,300	0,356	0,391	0,425
25	0,277	0,329	0,362	0,393
30	0,260	0,309	0,341	0,372

Astfel în cazul precedent vom avea:
0,18; 0,19; 0,20; 0,21; 0,21; 0,22; 0,22; 0,26.

$$Q = \frac{0{,}26 - 0{,}22}{0{,}26 - 0{,}18} = 0{,}500 > 0{,}468 = Q_{P=95\%,\ n=8},$$

astfel încît valoarea 0,26 se va elimina.

Sensibilitatea acestui criteriu este mai mică decît a criteriului t (Student). Are însă avantajul simplităţii la aplicare.

b. Curăţirea vaselor de sticlă

Vasele de sticlă folosite în analiza volumetrică trebuie să fie perfect curate. Curăţirea vaselor se face mai ales cu scopul de a îndepărta grăsimea de pe pereţi, care din cauza fenomenelor de tensiune superficială, cărora le dă naştere, cauzează o udare neuniformă a pereţilor. Ca urmare a acestei udări, la golire, cantităţi însemnate de lichid rămîn aderente la pereţi, cauzînd erori mari de lucru.

Pentru curăţirea vaselor se foloseşte spălarea cu alcool, eter, acizi concentraţi, soluţii de NaOH sau KOH, de apă cu săpun, detergenţi, sau un amestec cromic (1 parte $K_2Cr_2O_7$ la 10 părţi H_2SO_4 conc.). Expunerea timp de cîteva minute la acţiunea vaporilor de apă se poate folosi de asemenea pentru îndepărtarea grăsimii de pe vasele de sticlă.

Scanned with OKEN Scanner

Mai ales în cazurile cînd mijloacele amintite s-au dovedit insuficiente, se poate folosi cu mult succes acidul azotic anhidru ($d = 1{,}52$) sau permanganatul de potasiu. În acest din urmă caz vasul se umple cu soluţie de $KMnO_4$ şi, după o şedere mai îndelungată, se adaugă HCl conc.; clorul elementar care se degajă îndepărtează impurităţile cele mai rezistente.

Dacă prin aceste mijloace totuşi nu se poate obţine curăţirea vasului, se va trece la folosirea mijloacelor mecanice. În acest scop interiorul vasului se freacă cu o perie şi cu apă cu săpun. Ca mijloace mecanice pentru spălarea baloanelor se pot folosi bucăţele de hîrtie de filtru şi nisip cu puţină apă.

Pentru uscarea vaselor se foloseşte trecerea unui curent de aer cu ajutorul unei trompe de apă sau pompe de vid, după clătirea prealabilă a vasului de mai multe ori cu apă distilată, cu alcool şi apoi cu eter sau acetonă. Uscarea la etuvă nu se foloseşte, deoarece după o dilatare puternică la 100—105°C, vasele nu-şi mai revin la volumul iniţial decît după un oarecare timp.

Uscarea vaselor nu este necesară dacă se vor clăti de 3—4 ori cu soluţia cu care urmează a se umple.

c. Măsurarea volumelor. Aparatura

În analiza volumetrică, alături de cîntărire, măsurarea volumelor este operaţia cea mai importantă. În volumetrie, unitatea de măsură este litrul (l), care se defineşte ca fiind volumul ocupat de un decimetru cub. Ca unitate derivată se foloseşte în mod curent ml $= 10^{-3}$l.

Vasele de măsurat volume se pot împărţi în două mari clase:

1) vase gradate pentru umplere, al căror semn indică volumul pe care-l măsoară, şi

2) vase gradate pentru golire cu două semne: semnul superior indică pînă unde se va umple vasul, ca apoi la golire să măsoare volumul indicat de a doua gradaţie (inferioară).

Această diferenţă între vase are un temei concret, deoarece din cauză că la golire o parte din lichid aderă la pereţii vasului, volumul vasului pentru golire este mai mare decît volumul lichidului pe care-l măsoară (la golire), în timp ce la vasele pentru umplere este evident că volumul lichidului pe care-l măsoară şi al vasului sînt identice.

Gradarea vaselor se face nu la 4°C, ci la 20°C, temperatură uşor de realizat şi care este considerată ca fiind temperatura normală internaţională pentru gradarea vaselor. Se mai găsesc vase gradate la 15°C şi la 17,5°C.

Pe fiecare vas se află gravată capacitatea, precum şi temperatura de etalonare sub forma:

500 ml
U 20°C

sau sub forma:

500 ml
G 20°C

adică vasul are o capacitate de 500 ml şi este gradat pentru umplere la 20°C sau în cazul celălalt pentru golire. Vasele întrebuinţate în volumetrie sînt confecţionate din sticlă cu o rezistenţă chimică mare şi stabilă la variaţii de temperatură, în scopul realizării unei stabilităţi suficiente a soluţiilor.

Deoarece masa unui decimetru cub de apă distilată la 4°C, în vid este cu 0,028 g mai mică decît masa prototipului internaţional al kilogramului, rezultă că 1 ml apă corespunde la 0,999972 g, deci foarte aproape de 1 g. Din aceste motive, în cele ce urmează (etalonarea vaselor de măsurat volume) se va lua pentru 1 ml apă în vid şi 760 mm Hg masa de 1 g.

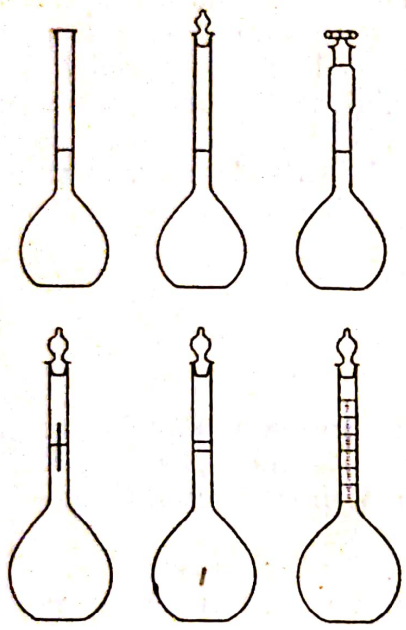


Fig. 7. Baloane cotate.

Baloanele cotate (fig. 7) sînt vase pentru umplere, au fundul plat şi pe gît au un semn circular care arată pînă unde se vor umple. Sînt unele baloane cotate atît pentru umplere cît şi pentru golire. Aceste baloane au pe gît două semne circulare şi anume cel inferior pentru umplere, iar cel superior pentru golire. Diferenţa între cele două volume ale vasului, corespunzătoare celor două semne, o constituie volumul de lichid care aderă la peretele vasului la golirea sa.

Baloanele cotate se folosesc pentru pregătirea soluţiilor titrate, plecînd de la substanţe titrimetrice (substanţe etalon, standarde primare). În acest scop substanţa cîntărită se introduce în balon, apoi se adaugă apă. După dizolvare se aşteaptă puţin pentru egalizarea temperaturii, mai ales pentru acele substanţe a căror dizolvare este însoţită de absorbţie sau de degajare mai mare de căldură. Se aduce apoi cu apă aproape de semn, şi dacă deasupra semnului sînt picături de apă, acestea se iau cu o hîrtie de filtru înfăşurată sul, după care se completează cu apă la semn cu ajutorul unei pipete, avînd grijă să nu se mai ude gîtul. Se astupă balonul şi prin răsturnare de cîteva ori se omogenizează conţinutul.

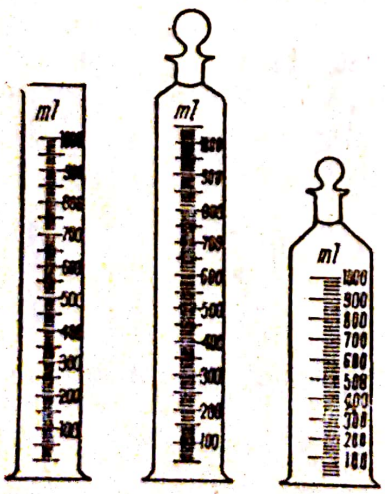


Fig. 8. Cilindri gradaţi.

Cilindrii gradaţi (fig. 8) sînt vase pentru umplere, mult mai puţin precise decît ba-

loanele şi deaceea se folosesc numai pentru măsurători aproximative.

Pipetele sînt vase pentru golire şi sînt de două categorii, şi anume: 1) pipete fără gradaţii intermediare cu care se poate măsura volumul înscris (fig. 9) şi 2) pipete cu gradaţii intermediare, care pot măsura şi volume mai mici decît acela înscris (fig. 10) şi sînt gradate în mililitri şi în fracţiuni de mililitru.

Pentru a măsura cu pipeta un anumit volum, se introduce vîrful pipetei în lichid şi se aspiră pînă cînd lichidul depăşeşte gradaţia. Se astupă repede, cu degetul arătător umezit în prealabil, se şterge vîrful pipetei cu hîrtie de filtru şi apoi se lasă să se scurgă lichidul pînă cînd marginea inferioară a meniscului este tangentă la semn. Se aduce apoi pipeta cu vîrful atingînd peretele interior al vasului în care urmează să se introducă lichidul măsurat şi se lasă să se scurgă liber. După 15—20 s se trage cu încetul vîrful de-a lungul vasului fără a se sufla lichidul care a mai rămas.

Cînd nu se lucrează, pipetele se păstrează într-un stativ cu vîrful în jos şi acoperite cu o eprubetă sau cu hîrtie pentru a fi ferite de praf (fig. 11).

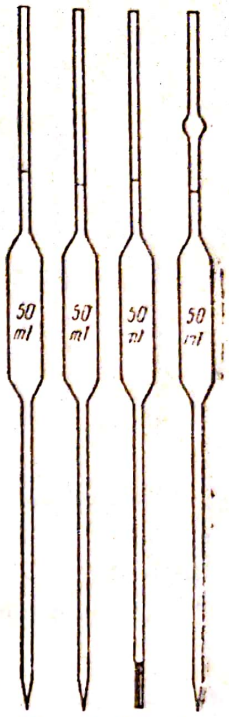


Fig. 9. Pipete.

Biuretele (fig. 12) sînt vase pentru golire alcătuite dintr-un tub gradat şi care la partea inferioară au un dispozitiv cu ajutorul căruia se poate închide sau regla curgerea lichidului.

Evident, cele mai bune biurete sînt cele cu robinet, care se ung cu foarte puţină unsoare pentru robinete. O cantitate prea mare de unsoare poate înfunda vîrful biuretei şi se poate răspîndi pe pereţii biuretei şi ai altor vase în care ajunge soluţia măsurată cu o asemenea biuretă.

În timpul lucrului, biuretele se fixează vertical în stativ şi după umplere pînă peste semn, prin deschiderea robinetului sau a dispozitivului pe care-l are, se scurge lichidul pînă cînd meniscul inferior va fi tangent la gradaţie (pentru lichidele incolore), iar pentru cele colorate pînă cînd meniscul superior va fi tangent la gradaţie. Se lasă apoi să se scurgă liber lichidul pînă aproape de gradaţia corespunzătoare volumului care se va măsura, se aşteaptă apoi 30 s şi se continuă scurgerea în picături pînă la volumul dorit. Se lucrează în acest mod pentru a înlătura erori mari, datorită aderenţei la pereţi a soluţiei ce se măsoară.

Fig. 10. Pipete gradate.

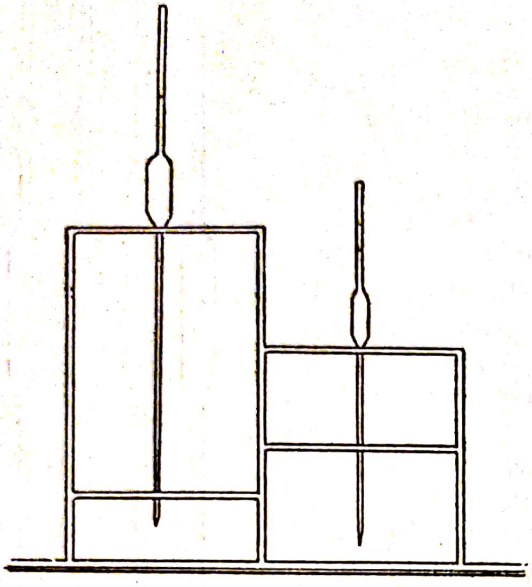


Fig. 11. Stativ pentru pipete.

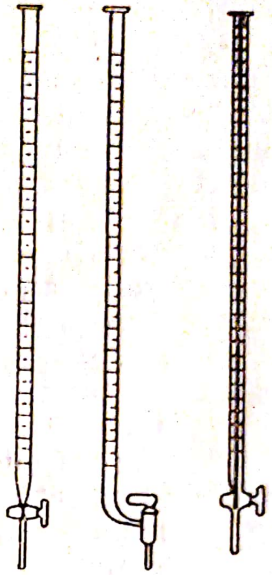


Fig. 12. Biurete.

Pentru înlăturarea acestei erori, se poate proceda şi în alt mod, anume se lasă să se scurgă lichidul cu un debit de 10 ml pe minut, deoarece în aceste condiţii adeziunea la pereţi a lichidului se poate practic neglija.

Citirea gradaţiei de pe biuretă se face în aşa mod încît să fie înlăturată eroarea de paralaxă. În acest scop ochiul observatorului trebuie să fie pe orizontala tangentă la menisc (fig. 13, citirea *a*). Dacă ochiul se găseşte deasupra acestei orizontale, eroarea va fi în minus (citirea *b*), în caz contrar eroarea va fi în plus (citirea *c*).

Pentru înlăturarea fenomenelor de reflexie de la suprafaţa meniscului, fenomene care pot îngreuna citirea exactă, se foloseşte cu deosebit succes o bucată de carton innegrit pe jumătate şi care se aşază în spatele biuretei,

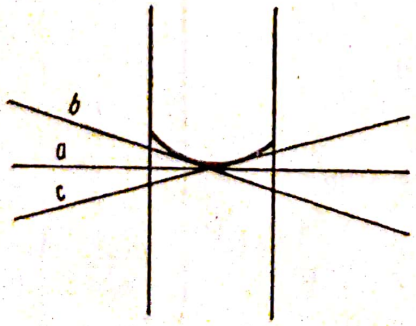


Fig. 13. Citirea biuretei *a*, *b*, *c* — diferite poziţii.

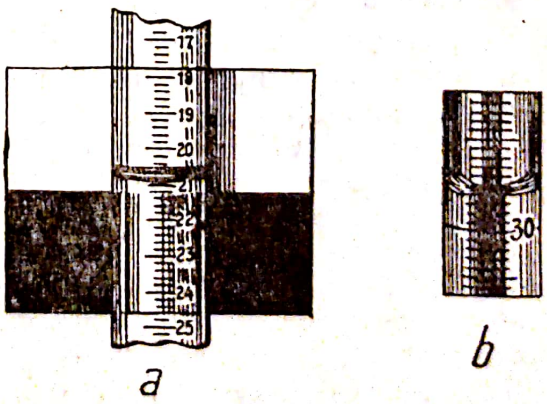


Fig. 14. Citirea meniscului.

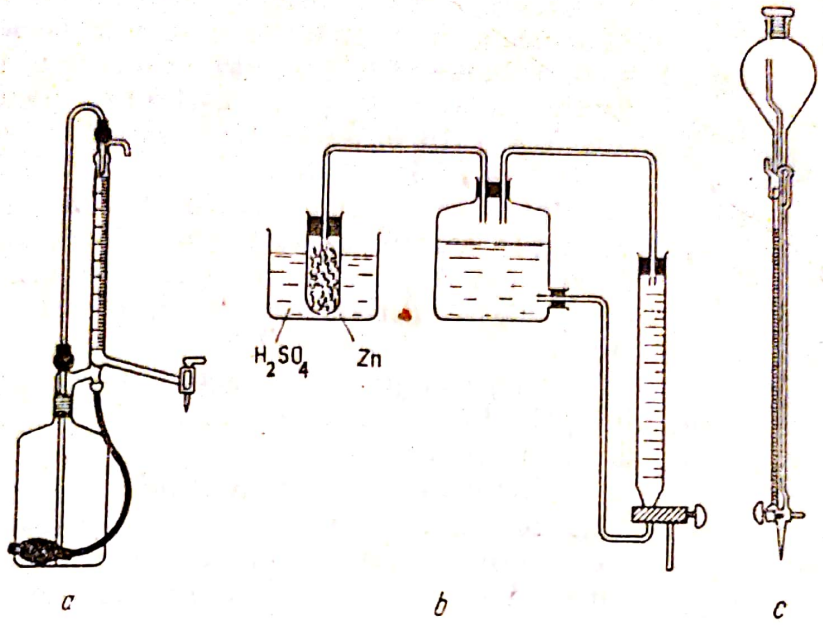


Fig. 15. Biurete cu umplere automată: *a*, *b*, *c* — diferite tipuri.

cu partea neagră în jos, astfel încît să fie puțin sub meniscul lichidului. Prin apropierea porțiunii înnegrite, fenomenele de reflexie sînt înlăturate și se obține o citire ușoară a gradației de pe biuretă (fig. 14 *a*).

Unele biurete au în partea opusă gradațiilor o dungă albastră sau neagră pe un fond opalescent, care din cauza reflexiei, la o poziție bună a observatorului, apare gîtuită într-un punct la suprafața lichidului (fig. 14 *b*).

Unele biurete au gradațiile circulare sau semicirculare; în acest caz ochiul trebuie să fie în poziția în care partea din spate a diviziunii să se suprapună cu partea din față, înlăturînd complet în acest mod eroarea de paralaxă.

După ce s-a lucrat cu o biuretă, conținutul ei se va goli și biureta se va spăla cu apă distilată. În stativ biureta se va acoperi fie cu o eprubetă, fie cu un căpăcel de hîrtie, în scopul de a o feri de praf. Robinetul se va controla din cînd în cînd pentru a nu se înțepeni, ceea ce se poate întîmpla îndeosebi cînd se lucrează cu soluții alcaline.

Pentru titrarea cu soluții alcaline care se carbonatează sau cu soluții ușor oxidabile (soluții de Ti^{3+} sau Sn^{2+}), se folosesc biurete speciale cu umplere automată, ca acelea arătate în figura 15 *a*. În *A* se adaptează un tub cu calce sodată, pentru reținerea bioxidului de carbon, sau se montează unul sau două vase cu un absorbant pentru oxigen; între acest vas și ultimul se montează și un tub cu vată pentru a împiedica pătrunderea în vasul cu soluție a picăturilor de lichid antrenate de către curentul gazos.

Pentru soluțiile care se păstrează în atmosferă de hidrogen, foarte indicată este biureta arătată în figura 15 *b*. Vasul (eprubeta) cu Zn are o deschidere la partea inferioară prin care soluția cu H_2SO_4 pătrunde și generează hidrogen.

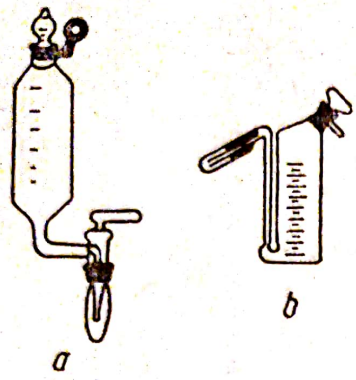


Fig. 16. Biurete de cîntărire.

Chiar pentru soluţiile care nu se alterează şi mai ales pentru titrările în serie se folosesc biurete cu umplere automată, aşa după cum se arată în figura 15 *a*, *b* şi *c*. În acest caz, pentru biureta din figura 15 *b*, evident nu mai este necesar vasul cu zinc şi acid sulfuric.

Măsurători mai exacte de volume se pot obţine cu ajutorul biuretei de cîntărire de diferite forme, aşa după cum se vede în figura 16. Biureta de cîntărire din figura 16 *a*, are la partea superioară un inel de sîrmă, cu ajutorul căruia se atîrnă de cîrligul de la partea superioară a talerului balanţei; biureta de cealaltă formă *b* se aşază direct pe talerul balanţei.

Se cîntăreşte biureta înainte şi după golirea volumului necesar în titrarea respectivă. Cunoscînd temperatura şi densitatea soluţiei, se pot măsura volume foarte mici. O precizie la cîntărire de 10^{-3} g, corespunde unei precizii la măsurarea volumului de aproximativ 10^{-3} ml.

Lucrînd cu aceste biurete se evită eroarea de citire a meniscului ca şi eroarea de temperatură, însă întrucît mînuirea este mai greoaie, ele se folosesc numai în scopuri speciale. Volumul biuretelor de cîntărire poate fi pînă la 100 ml. De cele mai multe ori au capacităţi mai mici, 5—25 ml.

d. Erorile la măsurarea volumelor

1. **Eroarea pe picurare.** În analiza volumetrică, soluţiei de analizat i se adaugă soluţia titrată pînă cînd ultima picătură produce o schimbare de culoare, sau apariţia ori dispariţia unui precipitat. Este foarte probabil că acest efect este produs de un exces de o picătură din soluţia cu care se titrează (spre sfîrşitul titrării, reactivul se adaugă numai în picături). Acest exces de reactiv de o picătură constituie ceea ce se numeşte eroarea de picurare şi care în macroanaliză, unde se folosesc soluţii mai concentrate şi se lucrează cu macrobiurete, trebuie luată în considerare.

În general, eroarea de picurare este cu atît mai mică cu cît se lucrează cu volume mai mari de reactiv şi cu biurete care la scurgere formează picături mai mici. Dacă, de exemplu, volumul soluţiei cu care se titrează este V ml, iar volumul picăturii este v, atunci eroarea de picurare p va fi:

$$p = + \frac{100v}{V} \%.$$

Pentru $V = 50$ ml şi $v = 0{,}03$ ml, $p = +0{,}06\%$, iar pentru

$$V = 25 \text{ ml şi } v = 0{,}03 \text{ ml}, \; p = +0{,}12\%.$$

Este necesar să se calculeze normalitatea unei soluţii cu care se va titra, pentru ca eroarea de titrare să nu întreacă o anumită limită. De exemplu, dacă pentru titrarea unei soluţii de HCl 10^{-1} n se vor folosi cîte 15 ml, iar volumul unei picături cu biureta de lucru este de 0,03 ml, atunci pentru o eroare de picurare de 0,1% :

$$V = \frac{100 \cdot 0{,}03}{0{,}1} = 30 \text{ ml}$$

şi deci normalitatea soluţiei de NaOH va trebui să fie :

$$\frac{15}{30} \cdot 10^{-1} = 5 \cdot 10^{-2} n.$$

2. **Eroarea de scurgere.** La scurgerea unui lichid printr-un tub, volumul care aderă la suprafaţa interioară depinde de tensiunea superficială a lichidului, de viscozitatea şi densitatea sa, precum şi de viteza de scurgere. Este evident că menţinînd constanţi toţi aceşti factori pentru un anumit volum de lichid, cantitatea care aderă va depinde mult şi de suprafaţa pe care o umezeşte acest volum.

Suprafaţa laterală S a cilindrului pe care-l ocupă un anumit volum V de lichid este :

$$S = \pi d h,$$

în care h este înălţimea coloanei de lichid, iar d este diametrul cilindrului.

Volumul de lichid va fi :

$$V = \frac{h \pi d^2}{4},$$

de unde

$$h = \frac{4V}{\pi d^2},$$

şi înlocuind în formula pentru S, se obţine :

$$S = \frac{4V}{d}.$$

Iată valoarea suprafeţei pentru un volum de 10 ml, în biurete cu diametrul diferit :

d, în cm	1	0,5	0,25
S, în cm^2	40	80	160,

astfel încît şi volumul de lichid care aderă va fi cu atît mai mare cu cît suprafaţa este mai mare.

Din acest punct de vedere este mai potrivit să se lucreze deci cu biurete cu diametrul mai mare. Volumul de lichid care aderă la peretele interior al biuretei depinde foarte mult de durata de scurgere şi scade mult

Scanned with OKEN Scanner

cu creşterea acestei durate. De aceea, titrarea se va conduce cu încetul şi aproximativ în acelaşi ritm ca şi la etalonarea biuretei, sau ca şi la stabilirea titrului soluţiei cu care se lucrează.

Densitatea şi tensiunea superficială a soluţiei joacă de asemenea un rol şi, de aceea, se va etalona biureta cu acelaşi lichid cu care se va lucra ulterior, sau pe cît posibil se va urmări ca lichidul cu care se etalonează să fie de densitate şi tensiune superficială apropiată cu soluţiile care se vor măsura cu acea biuretă.

3. **Eroarea de citire.** Mărimea erorii de citire la măsurarea volumelor depinde în măsura cea mai mare de diametrul interior al biuretei. Oricare ar fi biureta, citind cu ajutorul lupei se poate uşor aprecia 0,25 mm, şi dacă 1 ml al biuretei are înălţimea h mm, rezultă că se va putea citi cu uşurinţă $\frac{0,25}{h}$ ml soluţie.

Dacă de exemplu biureta cu care se lucrează are $h = 12$ mm/1 ml şi se folosesc 40 ml soluţie, întrucît se citeşte de două ori (înainte şi după titrare), eroarea de citire va fi $\pm 2 \cdot \frac{0,25}{12} = 0,042$ ml. Raportînd la 40 ml, ar putea rezulta o eroare de $\pm 0,1\%$.

În concluzie, eroarea de citire va fi cu atît mai mică, cu cît diametrul interior al biuretei va fi mai mic, respectiv cu cît h va fi mai mare.

4. **Eroarea de temperatură.** Vasele de măsurat volume, baloanele, pipetele şi biuretele, sînt etalonate pentru o anumită temperatură. Înainte, această temperatură era 15°C, dar în ultima vreme, vasele sînt etalonate la temperatura de 20°C, care este considerată ca fiind temperatura normală convenţională.

Dacă, prin cîntărirea unei substanţe etalon, se prepară o soluţie într-un balon cotat pentru 20°C şi temperatura de lucru este mai mică, deci $t < 20$°C, soluţia va fi mai diluată, deoarece la 20°C volumul ar fi mai mare; dacă se lucrează la o temperatură mai ridicată decît 20°C, deci $t > 20$°C, soluţia va fi mai concentrată, deoarece prin scăderea temperaturii la 20°C, volumul soluţiei se va micşora.

Aceste diferenţe de volum datorite lucrului la alte temperaturi decît aceea înscrisă pe vas pot aduce variaţii de titru apreciabile, mai ales în cazul unor diferenţe mai mari de temperatură.

Dacă vasul de sticlă este gradat la 20°C, atunci volumul său V la t°C va fi:

$$V_{t^\circ} = V_{20^\circ}[1 + \alpha(t - 20)], \qquad (I.23)$$

în care α este coeficientul de dilatare a sticlei; în medie

$$\alpha = 2,7 \cdot 10^{-5} \text{grd}^{-1}.$$

Dacă soluția din vas are la 20°C volumul V, atunci la t°C volumul V_t va fi:

$$V_t = V[1 + \beta(t - 20)], \tag{I.24}$$

în care β este coeficientul de dilatare al apei și al soluțiilor mai diluate decît $10^{-1}n$, și anume $\beta = 1{,}9 \cdot 10^{-4}\text{grd}^{-1}$.

Egalînd expresiile de mai sus, se obține:

$$V_{20°}[1 + \alpha(t - 20)] = V[1 + \beta(t - 20)]$$

și mai departe:

$$V = V_{20°} \cdot \frac{1 + \alpha(t - 20)}{1 + \beta(t - 20)}, \tag{I.25}$$

formulă cu ajutorul căreia se poate calcula volumul soluției la temperatura de lucru, dacă se cunoaște volumul vasului la temperatura de gradare.

Pentru 15°C se obține deci:

$$V = V_{15°} \cdot \frac{1 + \alpha(t - 15)}{1 + \beta(t - 15)} \tag{I.25'}$$

și, în general, dacă vasul este gradat la temperatura de $t_1°$:

$$V = V_{t_1°} \frac{1 + \alpha(t - t_1)}{1 + \beta(t - t_1)}. \tag{I.25''}$$

Deoarece coeficientul de dilatare scade de obicei o dată cu creșterea concentrației nu se poate întrebuința pentru aceste soluții ($c > 10^{-1}n$)$\beta = 1{,}9 \cdot 10^{-4}\text{grd}^{-1}$ și de aceea pentru ușurința operațiilor în tabela 6 [8] se dau valorile corecției de volum, în mililitri, pentru 0°C și pentru un volum de 1 000 ml.

Rezultă, așadar, că dacă se măsoară 1 l la o temperatură sub 20°C, ridicînd temperatura la 20°C, volumul aceluiași litru de soluție va fi mai mare cu numărul de ml din coloana și șirul respectiv din tabelă, iar dacă se măsoară 1 l temperaturi mai mari decît 20°C, volumul aceluiași litru de soluție va fi mai mic la 20°C, cu numărul de ml înscris în tabelă. Astfel, dacă se pune o soluție de acid oxalic $10^{-1}n$ la 12°C într-un balon de un litru cotat la 20°C, aducînd balonul la 20°C, volumul va fi: $1\,000 + 1{,}3 = 1\,001{,}3$ ml, și deci dacă s-a cîntărit a g $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$, titrul va fi:

$$T = \frac{a}{1001{,}3}.$$

Pentru a avea o soluție exact $10^{-p}n$ ($p \geqslant 1$), urmează a se cîntări nu $E \cdot 10^{-p}$g, substanță, unde E este echivalentul-gram al substanței respective, ci:

$$\frac{1\,001{,}3 \cdot E \cdot 10^{-p}}{1\,000} = 1{,}0013 \cdot E \cdot 10^{-p}\ \text{g},$$

care prin dizolvare în balonul de 1 000 ml, și prin diluare cu apă pînă la semn, la 12°C, dă o soluție exact $10^{-p}n$ ($p \geqslant 1$).

Tabela 6

Corecţia de volum în mililitri pentru 1000 ml, la 20°C [8]

Temperatura °C	Apă, soluţii $10^{-2}n$ şi HCl $10^{-1}n$	Soluţii $10^{-1}n$	HCl $5 \cdot 10^{-1}n$	HCl $1n$	NaOH $5 \cdot 10^{-1}n$	NaOH $1n$
5	+1,5	+1,7	+1,9	2,3	+2,35	+3,6
6	1,5	1,65	1,85	2,2	2,25	3,4
7	1,4	1,6	1,8	2,15	2,2	3,2
8	1,4	1,55	1,75	2,1	2,15	3,0
9	1,4	1,5	1,7	2,0	2,05	2,7
10	1,3	1,45	1,6	1,9	1,95	2,5
11	1,2	1,35	1,5	1,8	1,8	2,3
12	1,1	1,3	1,4	1,6	1,7	2,0
13	1,0	1,1	1,2	1,4	1,5	1,8
14	0,9	1,0	1,1	1,2	1,3	1,6
15	0,8	0,9	0,9	1,0	1,1	1,3
16	0,6	0,7	0,8	0,8	0,9	1,1
17	0,5	0,6	0,6	0,6	0,7	0,8
18	0,3	0,4	0,4	0,4	0,5	0,6
19	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,3
20	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
21	−0,2	−0,2	−0,2	−0,2	−0,2	−0,3
22	0,4	0,4	0,4	0,5	0,5	0,6
23	0,6	0,6	0,7	0,7	0,8	0,9
24	0,8	0,9	0,9	1,0	1,0	1,2
25	1,0	1,1	1,1	1,2	1,3	1,5
26	1,3	1,4	1,4	1,4	1,5	1,8
27	1,5	1,7	1,7	1,7	1,8	2,1
28	1,8	2,0	2,0	2,0	2,1	2,4
29	2,1	2,3	2,3	2,3	2,4	2,8
30	2,3	2,5	2,5	2,6	2,8	3,2

În general dacă se lucrează la o temperatură t mai mică decît 20°C şi într-un balon de n ml, cantitatea de substanţă în g care va trebui cîntărită pentru a avea o soluţie exact $10^{-p}\ n$ ($p \geqslant 1$) va fi:

$$\frac{1\,000 + \Delta V}{1\,000} \cdot \frac{n \cdot E \cdot 10^{-p}}{1\,000},$$

în care ΔV este corecţia de volum din tabelă.

Dacă temperatura la care s-a preparat soluţia ar fi de 24°C, atunci volumul la 20°C ar fi 1 000 — 0,9 = 999,1 ml iar titrul soluţiei va fi:

$$T = \frac{a}{999{,}1}.$$

Pentru a avea o soluţie exact $10^{-p}\ n$ ($p \geqslant 1$), se poate proceda în două moduri: se adaugă pentru un litru soluţie, la balon, 0,9 ml dilzolvant şi în general se adaugă corecţia, sau se cîntăreşte mai puţin, şi anume în acest caz (pentru 1 000 ml):

$$E \cdot 10^{-p} \cdot \frac{999{,}1}{1\,000}\ \text{g}$$

Scanned with OKEN Scanner

substanță, în care E este echivalentul-gram al substanței respective. În general, dacă se lucrează la temperaturi peste 20°C și într-un balon de n ml, cantitatea de substață în g, care va trebui cîntărită pentru a avea o soluție exact 10^{-p} n ($p \geqslant 1$), va fi:

$$\frac{1\,000 - \Delta V}{1\,000} \cdot \frac{n \cdot E \cdot 10^{-p}}{1\,000},$$

în care ΔV este corecția de volum în valoarea absolută, adică $1\,000 - \Delta V < 1\,000$.

Tabela 6 se mai poate folosi și pentru corecțiile de volum de care trebuie să se țină seamă cînd cu un vas gradat la o temperatură se măsoară volume din soluții care au altă temperatură. Astfel, dacă, de exemplu, dintr-o soluție de KIO_3 10^{-1} n la temperatura de 26°C se ia un volum de 38,4 ml, cu o biuretă gradată la 20°C, acest volum la 20°C va fi:

$$38{,}4 - \frac{38{,}4 \cdot 1{,}4}{1\,000} = 38{,}35 \text{ ml},$$

și în general:

$$V_{20°} = V_t - \frac{V_t \cdot \Delta V}{1\,000}. \qquad \text{(I.26)}$$

Dacă s-ar fi lucrat la 12°C, atunci acest volum la 20°C ar fi fost:

$$38{,}4 + \frac{38{,}4 \cdot 1{,}3}{1\,000} = 38{,}45 \text{ ml}$$

și în general:

$$V_{20°} = V_t + \frac{V_t \cdot \Delta V}{1\,000}. \qquad \text{(I.26')}$$

e. Verificarea vaselor de măsurat volume

Pentru anumite scopuri, este nevoie de cunoașterea exactă a volumului pe care-l poate măsura un vas la golire sau la umplere.

Pentru verificarea volumului, vasul se umple cu apă pînă la semn și se cîntărește fie volumul de apă la umplere, fie la golire.

Plecînd de la relația $G = Vd$, respectiv $V = \frac{G}{d}$, se poate cunoaște exact capacitatea vasului, dacă se cunoaște greutatea apei ce o măsoară, precum și densitatea la temperatura de verificare.

1. **Verificarea baloanelor.** Dacă se notează cu V capacitatea înscrisă pe vas, atunci la 4°C, cei V ml apă vor cîntări în vid V g, deoarece $d = 1$, iar la t°C, temperatura de lucru, vor cîntări în vid, Vd g, unde d este densitatea apei la t°C ($d < 1$), deci diferența de masă la t°C față de 4°C va fi:

$$V - Vd = V(1 - d) = ag.$$

Scanned with OKEN Scanner

Deoarece cîntărirea nu se face în vid, ci în aer, masa volumului V de apă la t°C adică Vd, va fi mai mică cu masa volumului V de aer deplasat, din care se va scădea masa volumului de aer deplasat de masele marcate. Întrucît la 20°C şi 760 mm Hg, 1 000 ml aer cîntăresc 1,205 g, V ml aer vor cîntări:

$$\frac{V \cdot 1{,}205}{1\,000}\ \text{g},$$

Dacă densitatea maselor marcate este s, atunci masele marcate în valoare de Vd g vor deplasa $\frac{Vd}{s}$ ml aer, în greutate de $\frac{V \cdot d \cdot 1{,}205}{1\,000\ s}$ g. Prin urmare masa care va trebui scăzută din masa în vid a V ml apă, pentru a avea masa la cîntărirea în aer, va fi:

$$\frac{V \cdot 1{,}205}{1\,000} - \frac{V \cdot d \cdot 1{,}205}{1\,000\ s} = \frac{V \cdot 1{,}205}{1\,000}\left(1 - \frac{d}{s}\right)\text{g}.$$

adică V ml apă cîntărită la aer vor avea p g:

$$p = V \cdot d - \frac{V \cdot 1{,}205}{1\,000}\left(1 - \frac{d}{s}\right)\text{g}. \qquad \text{(I.27)}$$

Dacă se lucrează la temperatura la care a fost etalonat balonul, şi dacă acesta ar avea într-adevăr capacitatea V, umplut fiind pînă la semn, apa ce o va conţine va cîntări p grame. Se cîntăreşte balonul gol, uscat, şi apoi plin cu apă pînă la semn. Diferenţa va trebui să fie p grame, dacă va avea capacitatea de V ml. Dacă apa va cîntări p_1 grame, astfel încît $p_1 > p$, balonul va avea o capacitate mai mare decît V ml cît este înscrisă şi anume cu $\frac{p_1 - p}{d}$ ml, urmînd deci să aibă o capacitate de $\left(V + \frac{p_1 - p}{d}\right)$ ml. Dacă apa conţinută va cîntări p_2 grame, astfel încît $p_2 < p$, atunci capacitatea balonului va fi mai mică decît V ml cu $\frac{p - p_2}{d}$, urmînd deci să aibă o capacitate de $\left(V - \frac{p - p_2}{d}\right)$ ml.

Deoarece se poate ca adeseori temperatura de lucru să fie diferită de temperatura înscrisă pe balon, va trebui să se ţină seama şi de dilatarea cubică a sticlei, care la 20°C are valoarea $2{,}7 \cdot 10^{-5}\text{grd}^{-1}$. Prin urmare, volumul unui vas la o altă temperatură decît 20°C va fi:

$$V = V_{20°} \cdot [1 + 2{,}7 \cdot 10^{-5}(t - 20)]. \qquad \text{(I.28)}$$

Aşadar, masa în grame a unui volum de apă la temperatura t°C şi care la 20°C va ocupa V ml, va fi dată de formula:

$$p = V_{20°}[1 + 2{,}7 \cdot 10^{-5}(t - 20)]\,d - \frac{V_{20°} \cdot 1{,}205}{1\,000}\left(1 - \frac{d}{s}\right). \qquad \text{(I.29)}$$

Scanned with OKEN Scanner

Se va proceda în modul următor. Balonul se curăță, se usucă și cîntărește. Se va lăsa apoi să stea cîtva timp lîngă vasul cu apă distilată pentru a se egaliza temperaturile și apoi se va umple cu apă pînă la semn, după care se va cîntări. Dacă va cîntări p grame, capacitatea înscrisă este corectă, dacă va cîntări p_1 grame, astfel încît $p_1 > p$, capacitatea vasului va fi mai mare cu $\frac{p_1 - p}{d}$ ml, iar dacă va cîntări p_2 grame, astfel încît $p_2 < p$, capacitatea balonului va fi mai mică decît aceea înscrisă cu $\frac{p - p_2}{d}$ ml.

Pentru verificarea baloanelor la golire se va proceda în mod asemănător, însă se va cîntări balonul o dată plin (la semnul de sus) și apoi după golire. Diferența va fi p_1 grame, care se prelucrează așa după cum s-a arătat mai sus.

Dacă se lucrează la o presiune diferită de 760 mm, iar temperatura apei diferă cu 1 °C de aceea a aerului, eroarea va fi de ordinul $2 \cdot 10^{-3}$ % și deci se poate neglija.

În tabela 7 se dau valorile densității apei la diferite temperaturi.

Tabela 7

Densitatea apei la diferite temperaturi

t°C	d	t°C	d	t°C	d
0	0,999867	14	0,999271	28	0,996258
1	926	15	126	29	0,995969
2	968	16	0,998969	30	672
3	992	17	800	31	360
4	1,000000	18	621	32	052
5	0,999992	19	430	33	0,994728
6	968	20	229	34	397
7	929	21	017	35	058
8	876	22	0,997795	36	0,993711
9	808	23	563	37	356
10	727	24	321	38	0,992993
11	632	25	069	39	622
12	524	26	0,996808	40	244
13	404	27	538		

Dacă se ia de exemplu un balon de 500 ml, la temperatura de 15 °C, iar densitatea maselor marcate este 8, deci $s = 8$, se va obține:

$$p = 500[1 + 2{,}7 \cdot 10^{-5}(15 - 20)] \cdot 0{,}999126 - \\ - \frac{500 \cdot 1{,}205}{1\,000}\left(1 - \frac{0{,}999126}{8}\right) = 498{,}958 \text{ g}.$$

Se vor efectua de obicei patru verificări pentru a se putea calcula media determinării, respectiv a verificării.

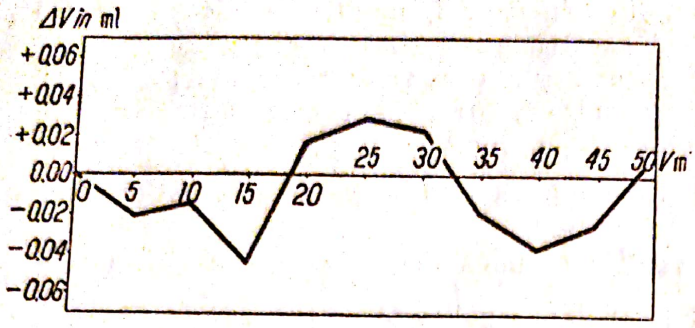


Fig. 17. Curbă pentru verificarea biuretei.

2. Verificarea pipetelor. Se va proceda la un calcul similar cu acela arătat la verificarea baloanelor, apoi se va umple pipeta cu apă pînă la semn şi se va goli într-o fiolă de cîntărire în prealabil cîntărită, respectîndu-se toate condiţiile relative la măsurarea volumelor cu pipeta. Se va cîntări fiola cu apa din pipetă şi astfel se va controla capacitatea pipetei, respectiv eventualele abateri de la volumul înscris. Se vor efectua trei — patru determinări.

3. Verificarea biuretelor. Pentru verificarea biuretelor se procedează în modul următor. Se umple biureta cu apă pînă la diviziunea zero şi apoi se lasă să curgă liber într-un vas, în prealabil cîntărit, pînă aproape de diviziunea 5 ml. După un minut se lasă să se scurgă pînă la diviziunea 5, apoi se cîntăreşte vasul cu apă. Diferenţa o constituie greutatea apei din intervalul 0—5. Se fac cel puţin două determinări.

Operaţia se repetă pentru intervalul 0—10, apoi 0—15 etc., pînă la 0—50. Pentru biurete de capacitate mai mică se vor lua bineînţeles intervale mai mici (0—2 ml, sau 0—1 sau 0—0,5). În prealabil se va calcula greutatea apei corespunzătoare volumului de 5 ml, 10 ml, ..., 50 ml. Diferenţele se exprimă în mililitri $\frac{\Delta p}{d}$ şi se reprezintă grafic trecîndu-le pe ordonată, iar pe abscisă se notează volumul corespunzător al biuretei (fig. 17).

f. Corecţia de cîntărire exactă în aer

În analizele care necesită o înaltă precizie, va trebui să se procedeze şi la o corecţie datorită deplasării unui volum de aer de către masele marcate folosite, în sensul că acestea pierd o parte din masa lor egală cu masa aerului deplasat. Deoarece la 20° C, 1 000 ml aer cîntăresc 1,205 g, în total G grame mase marcate cu densitatea s, vor deplasa $\frac{G}{s}$ ml aer, adică $\frac{G \cdot 1{,}205}{1\,000\ s}$ g aer şi deci masa reală la aer va fi $G - \frac{G \cdot 1{,}205}{1\,000\ s} = G'$.

De exemplu, dacă se face o cîntărire la care sînt mase marcate numai pe un taler în valoare de 18,4648 g și cu densitatea 8 g/cm³, masa reală la aer va fi:

$$18{,}4648 - \frac{18{,}4648 \cdot 1{,}205}{1\,000 \cdot 8} = 18{,}4620 \text{ g} = G'.$$

Dacă se folosește metoda dublei cîntăriri, și pe un taler avem 18,4648 g, iar pe celălalt 8,8024, masa reală va fi:

$$18{,}4648 - \left(\frac{18{,}4648 \cdot 1{,}205}{1\,000 \cdot 8}\right) - \left(8{,}8024 - \frac{8{,}8024 \cdot 1{,}205}{1\,000 \cdot d}\right) =$$

$$= (18{,}4648 - 8{,}8024) - \frac{(18{,}4648 - 8{,}8024) \cdot 1{,}205}{1\,000 \cdot 8} = 9{,}6610 \text{ g} = G'.$$

Mai este necesară încă o corecție, și anume aceea datorită deplasării unui anumit volum de aer de către substanța cîntărită. În realitate deci substanța va fi mai grea tocmai cu masa volumului de aer dislocuit, adică cu $\frac{G' \cdot 1{,}205}{1\,000 \cdot d}$, în care d este densitatea substanței, iar G' este valoarea corectată a maselor marcate. Așadar, adevărata masă G_0 a substanței va fi:

$$G_0 = G' + \frac{G' \cdot 1{,}205}{1\,000 \cdot d} = G - \frac{G \cdot 1{,}205}{1\,000 \cdot s} + \frac{\left(G - \frac{G \cdot 1{,}205}{1\,000 \cdot s}\right) 1{,}205}{1\,000 \cdot d}. \qquad \text{(I.30)}$$

Astfel dacă substanța cîntărită în primul exemplu de mai sus are $d = 2$ g/cm³, masa volumului de aer deplasat va fi:

$$\frac{18{,}4620 \cdot 1{,}205}{1\,000 \cdot 2} = 0{,}0111 \text{ g}$$

și substanța va avea o masă de $18{,}4620 + 0{,}0111 = 18{,}4731$ g.

Riguros, în aceste calcule, va trebui să se ia pentru s, d, și masa unui litru de aer, valorile la tempertura de lucru (pentru aer se ia în considerare, și altitudinea).

g. Echivalent-gram

O consecință importantă a legii proporțiilor definite a reacțiilor chimice este noțiunea de echivalent-gram (val). Din analizele unui mare număr de combinații în care intră hidrogenul, s-a observat că acest element participă totdeauna la aceste combinații într-o proporție mai mică decît elementul cu care se combină. De exemplu, analiza apei arată că în această combinație 1,008 g hidrogen se combină cu 8 g oxigen, în H_2S 1,008 g hidrogen se combină cu 16,032 g sulf, în HCl, 1,008 g hidrogen se combină cu 35,453 g clor.

Prin echivalent-gram se înţelege astfel cantitatea, exprimată în grame, dintr-un element care se combină cu un atom-gram de hidrogen, adică cu 1,008 g hidrogen.

Unele elemente care nu se combină cu hidrogenul, dar se combină cu oxigenul, se raportează la oxigen, ştiind că oxigenul şi hidrogenul au raportul echivalenţilor 8 : 1,008. În acest caz, se numeşte echivalent-gram, acea cantitate din elementul respectiv care se combină cu 8 g oxigen.

Astfel 27,924 g fier se combină cu 8 g oxigen spre a da oxid feros. Echivalentul-gram al fierului faţă de oxigen este deci 27,924. Deoarece 27,924 g fier se combină cu 16,032 g sulf, se află deci pe cale indirectă că echivalentul-gram al sulfului este 16,032.

Un echivalent-gram este deci acea cantitate (exprimată în grame) dintr-un element, care se combină cu un atom-gram hidrogen sau jumătate atom-gram oxigen, sau care poate înlocui aceste cantităţi de hidrogen sau de oxigen în combinaţiile lor. În reacţiiile de neutralizare, reacţii cu schimb de protoni, *un echivalent-gram se defineşte ca fiind cantitatea de substanţă care reacţionează cu un echivalent-gram de protoni* (= ion-gram de hidrogen) *în reacţia respectivă iar în reacţiile de oxidare şi reducere se înţelege prin echivalent-gram cantitatea de substanţă care reacţionează cu un electron-gram,* în reacţia respectivă. Pentru alte reacţii se defineşte echivalentul-gram ca fiind cantitatea de substanţă care reacţionează cu cantitatea de substanţă care corespunde unui proton-gram sau unui electron-gram.

Deoarece $Fe^{3+} + e = Fe^{2+}$, se observă că o moleculă-gram de $FeCl_3$ care are $6{,}023 \cdot 10^{23}$ molecule, respectiv $6{,}023 \cdot 10^{23}$ ioni Fe^{3+} reacţionează cu $6{,}023 \cdot 10^{23}$ electroni; cum masa unui electron este de $9{,}107 \cdot 10^{-28}$ g, rezultă că $6{,}023 \cdot 10^{23}$ electroni vor avea o masă de $5{,}49 \cdot 10^{-4}$ g. Deci un electron-gram este cantitatea de electroni ce cîntăreşte $5{,}49 \cdot 10^{-4}$ g. Echivalentul-gram al $FeCl_3$ va fi deci egal cu molecula-gram.

Pentru calculul echivalentului-gram se va ţine neapărat seama de reacţia chimică ce are loc.

În reacţia $H_3PO_4 + NaOH = NaH_2PO_4 + H_2O$, echivalentul-gram pentru H_3PO_4 este identic cu molecula-gram , deoarece numai unul din ionii de hidrogen ai acidului fosforic participă la reacţie.

În reacţia $H_3PO_4 + 2NaOH = Na_2HPO_4 + 2H_2O$, echivalentul-gram pentru H_2PO_4 este egal cu jumătatea moleculei-gram, deoarece în această reacţie, participă doi ioni de hidrogen ai acidului fosforic.

Pentru alte reacţii decît acelea de neutralizare, echivalentul-gram se calculează în mod identic. De exemplu în reacţia:

$$2KMnO_4 + 5H_2C_2O_4 + 3H_2SO_4 = 2MnSO_4 + K_2SO_4 + \\ + 10CO_2 + 8H_2O$$

echivalentul-gram pentru $KMnO_4$ este a cincea parte din molecula-gram deoarece permanganatul acţionează după reacţia:

$$MnO_4^- + 5e + 8H^+ \rightleftharpoons Mn^{2+} + 4H_2O$$

În reacţia:

$$2SbCl_3 + KIO_3 + 6HCl = 2SbCl_5 + ICl + KCl + 3H_2O$$

echivalentul-gram pentru KIO_3 este a patra parte din molecula-gram, deoarece iodul de la I^{5+} în iodat trece la I^+ primind $4e$.

În mediu neutru, permanganatul acţionează cu trei electroni, după reacţia:

$$MnO_4^- + 4H^+ + 3e \rightleftharpoons MnO_2 + 2H_2O$$

şi deci echivalentul-gram va fi a treia parte din molecula-gram de permanganat.

În mediu puternic alcalin, permanganatul acţionează cu un singur electron după reacţia:

$$MnO_4^- + e = MnO_4^{2-}$$

şi deci echivalentul-gram va fi egal cu molecula-gram.

O calculare greşită a echivalentului-gram poate avea consecinţe grave asupra rezultatului unei analize, în sensul că va fi afectat de erori foarte mari. De exemplu, dacă din cauza unui raţionament greşit se ia echivalentul acidului fosforic, în mod mecanic, a treia parte din moleculă şi se titrează cu hidroxid de sodiu numai pînă la fosfat primar, eroarea va fi de —67% (rezultatul va fi de trei ori mai mic).

h. Exprimarea concentraţiilor

Concentraţia unei soluţii se poate exprima în mai multe moduri:

— în fracţii molare, $N_i = \frac{n}{\sum_{i=1}^{n} n_i}$, care reprezintă raportul dintre numărul de moli ai unui component şi numărul total de moli din soluţie, deci $N_1 = \frac{n_1}{n_1 + n_2 + n_3 + \dots}$, $N_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2 + n_3 + \dots}$; în practica analitică acest mod de a exprima concentraţiile nu se foloseşte:

— în moli la 1 000 g dizolvant; nici acest mod de a exprima concentraţiile nu se foloseşte în practica analitică:

— în moli la 1 000 ml soluţie, sau concentraţia molară şi se notează cu m, cu M, sau în paranteze drepte (croşete); se foloseşte în practica analitică;

— în echivalenţi gram (val) la 1 000 ml soluţie sau concentraţia echivalentă, şi se notează cu n sau cu N; se foloseşte în practica analitică;

— în grame substanţă la 100 g soluţie sau concentraţia procentuală (%), care se foloseşte în practica analitică;

— în volume substanţă dizolvată, care este deci lichidă, la 100 ml soluţie; este concentraţia procentuală în volume (se specifică totdeauna) şi se foloseşte mai ales pentru soluţiile de alcool;

— un caz aparte constituie exprimarea concentraţiei pentru apa oxigenată şi pentru peroxizi; se foloseşte aşa-zisa concentraţie în volume de oxigen, exprimat în litri, care se poate degaja dintr-un litru din soluţia respectivă de apă oxigenată; este de notat că pentru apa oxigenată, concentraţia se exprimă şi în procente (masă);

— în grade Baumé, şi se notează cu °Bé. Este un mod mai vechi de a se exprima concentraţiile, dar cu o largă răspîndire mai ales în practica industrială; de la gradele Bé se poate trece la densitate cu ajutorul următoarei formule:

$$d = \frac{144{,}30}{144{,}30 - n} \quad \text{(pentru 15°C)}$$

pentru lichide mai grele decît apa,

şi

$$d = \frac{144{,}30}{144{,}30 + n} \quad \text{(pentru 15°C)},$$

pentru lichide mai uşoare decît apa;

în care d este densitatea soluţiei, iar n este numărul de grade Bé citit cu areometrul (scara Baumé raţională);

pentru scara Baumé mai veche se întrebuinţează:

$$d = \frac{146{,}78}{146{,}78 - n} \quad \text{şi} \quad d = \frac{146{,}78}{146{,}78 + n} \quad \text{(la 17,5°C)}.$$

În industrie se foloseşte mult exprimarea concentraţiilor în grade Bé şi în acest scop există tabele care permit aflarea directă atît a densităţii dacă se cunoaşte numărul de grade Bé, cît şi a numărului de grade Bé dacă se cunoaşte densitatea.

— prin titrul soluţiei.

1. **Soluţii molare.** Soluţiile molare sînt acelea care conţin o moleculă-gram (mol) M sau o fracţiune de moleculă-gram la litru de soluţie. Concentraţia acestei soluţii se notează cu m, sau cu paranteză dreaptă. De exemplu, pentru o soluţie de H_2SO_4 $c = 10^{-2}\ m$, sau $[H_2SO_4] = 10^{-2}$. O asemenea soluţie conţine $98{,}08 \cdot 10^{-2} = 0{,}9808$ g H_2SO_4 la litru. O soluţie de Na_2HPO_4 în care $c = 1{,}2 \cdot 10^{-1}\ m$, conţine $141{,}96 \cdot 1{,}2 \cdot 10^{-1} = 17{,}0352$ g substanţă la litru soluţie. În general, deci, cantitatea de substanţă la litru de soluţie este dată de relaţia:

$$M \cdot m = \text{g subst/l}.$$

Invers, cunoscînd cantitatea de substanţă la litru de soluţie, se poate calcula uşor molaritatea m a acelei soluţii după relaţia:

$$m = \frac{\text{g subst/l}}{M}.$$

Astfel dacă o soluţie de K_2SO_4, conţine 2,6750 g substanţă la litru, molaritatea m a soluţiei va fi:

$$m = \frac{2,6750}{174,266} = 1,53 \cdot 10^{-2}.$$

2. **Soluţii normale.** Soluţiile normale sînt acelea care conţin un echivalent-gram sau o fracţiune de echivalent-gram la un litru de soluţie. Concentraţia acestei soluţii se notează cu n. De exemplu, pentru o soluţie de H_2SO_4, $c = 10^{-2}n$. O asemenea soluţie conţine $\frac{98,078}{2} \cdot 10^{-2} = 0,4904$ g substanţă la litru. O soluţie $4,5 \cdot 10^{-2}\ n$, de $KMnO_4$, folosit pentru titrări în mediu acid în care acţionează deci cu 5 electroni, conţine $\frac{158,0376}{5} \cdot 4,5 \cdot 10^{-2} = 1,4223$ g substanţă la litru. În general deci, cantitatea de substanţă la litru de soluţie este dată de relaţia:

$$\frac{M}{p} \cdot n = \text{g subst/l},$$

în care p este valenţa (numărul de electroni, de ioni de hidrogen, de oxidrili sau echivalentul acestora cu care acţionează substanţa respectivă în reacţia folosită.)

Şi în acest caz, cunoscînd cantitatea de substanţă la litru de soluţie, se poate calcula uşor normalitatea n a acelei soluţii după relaţia:

$$n = \frac{p \cdot \text{g subst/l}}{M}.$$

Astfel, dacă o soluţie de H_3PO_4 ce se va titra pînă la Na_2HPO_4 deci $p = 2$ conţine 23,0286 g substanţă la litru, normalitatea sa va fi:

$$n = \frac{2 \cdot 23,0286}{97,995} = 4,69 \cdot 10^{-1}.$$

Pentru soluţiile mai diluate se mai foloseşte exprimarea concentraţie în miliechivalenţi-gram sau milivali (mval) la litru (ape minerale).

În cazul general, pentru titrarea care are la bază reacţia:

$$mA + pB = qC + rD.$$

totdeauna n ml din soluţia de o anumită normalitate a substanţei A vor reacţiona tot cu n ml din soluţia de aceeaşi normalitate a substanţei B. Se lucrează deci nu cu mase, ci cu volume, adică cu cifre care au cel mult două zecimale şi, prin urmare operaţiile de calcul vor fi cu mult mai uşoare.

To Hardy

i. Titrul soluţiilor

Prin titrul unei soluţii se înţelege cantitatea de substanţă exprimată în grame, din 1 ml de soluţie. Se notează cu T. De exemplu, pentru o soluţie de NaOH care conţine 4,852 g/l

$$T = 0{,}004852.$$

Pentru obţinerea unei soluţii cu un anumit titru, se procedează în general după următoarele două metode.

1. Prin cîntărirea unei anumite cantităţi din substanţa respectivă care trebuie deci să întrunească condiţiile unei substanţe etalon (p. 61) dizolvînd-o în balon cotat şi diluînd cu apă la semn.

La stabilirea titrului unei soluţii, nu trebuie să se uite că la unele substanţe dizolvarea este însoţită de degajare de căldură, iar la altele de un consum de căldură. De aceea, după dizolvare şi diluare cu apă pînă aproape de semn (2—3 ml mai puţin), se aşteaptă un timp oarecare pentru ca soluţia din balon să capete temperatura mediului, după care se aduce definitiv la semn cu apă. Operaţia se execută la temperatura înscrisă pe balon, sau dacă se lucrează la o altă temperatură, se vor face corecţiile necesare (p. 48).

2. Prin titrarea cu ajutorul unei substanţe etalon, după una din metodele cunoscute. Pentru aceasta se cîntăreşte (întotdeauna la balanţa analitică), din substanţa etalon, o anumită cantitate, şi anume 0.15—0,20 g. se dizolvă în apă şi se titrează cu soluţia al cărei titru urmează să se determine.

(În viitor, ori de cîte ori se va arăta ce se cîntăreşte, se înţelege că se foloseşte balanţa analitică, deci o cîntărire cu patru zecimale).

Nu se cîntăreşte mai puţin, pentru ca eroarea de cîntărire să nu afecteze prea mult rezultatul titrării. Într-adevăr, dacă se cîntăreşte de exemplu 0,15 g cu eroarea de 0,20 mg, această eroare reprezintă 0,13% dar dacă se cîntăreşte 0,20 g substanţă cu 0,20 mg eroare, aceasta reprezintă 0,1% etc. Aşadar, cu cît cantitatea cîntărită este mai mare, cu atît eroarea de cîntărire se va transmite cu o eroare mai mică la titrare, respectiv la stabilirea titrului.

Cîntărind o cantitate mai mare de substanţă etalon, consumul de soluţie va fi de asemenea mai mare, iar eroarea de titrare va fi implicit mai mică, deoarece va fi repartizată pe un volum mare de soluţie. Oricum însă, nu se vor folosi mai mult de 50 ml soluţie.

Dacă substanţa etalon are un echivalent prea mic, şi cîntărirea unei cantităţi de 0,15—0,20 g ar necesita un consum prea mare de soluţie, atunci se procedează în modul următor: se cîntăreşte din substanţa etalon o cantitate necesară pentru 1 l soluţie de normalitatea dorită, de exemplu 10^{-1} n. De aici se ia apoi o parte, şi se titrează cu soluţia al cărei titru urmează a se stabili.

Dacă de exemplu urmează să se stabilească titrul unei soluţii de tiosulfat cu $KBrO_3$, atunci 0,20 g vor consuma 71,80 ml soluţie 10^{-1} n de

tiosulfat, deci prea mult. De aceea se vor cîntări 2,7835 g $KBrO_3$ și într-un balon cotat se diluează cu apă la semn, obținînd astfel o soluție 10^{-1} n de $KBrO_3$ (se poate cîntări o cantitate apropiată). O eroare de cîntărire în acest caz de 0,2 mg reprezintă 0,007%, deci este cu totul neglijabilă.

Dacă eroarea de gradare a balonului cotat are o valoare de 0,2 ml, pentru 1 000 ml aceasta reprezintă o eroare de 0,02%.

Dacă din soluția de $KBrO_3$ se iau 25 ml. cu o biuretă avînd o eroare de 0,1 ml aceasta reprezintă o eroare de 0,00028%, raportată la cantitatea de $KBrO_3$, care se găsește în 1 000 ml, și care a fost cîntărită inițial.

Pentru cazurile amintite, aceasta este o metodă de o înaltă exactitate pentru stabilirea titrului cu ajutorul substanțelor etalon.

Ca regulă generală pentru evitarea unor erori prea mari, stabilirea titrului unei soluții se va face direct cu substanța etalon și nu cu ajutorul altei soluții, căreia la rîndul său i s-a stabilit titrul cu ajutorul unei substanțe etalon.

Dacă titrul unei soluții s-a stabilit prin titrarea cu ajutorul unei substanțe etalon în prezența unui anumit indicator, atunci în general pentru titrările cu această soluție se va lucra în prezența aceluiași indicator.

În general se va lucra cu o soluție titrată, pe cît posibil, în aceleași condiții, în care s-a titrat această soluție cu substanța etalon.

Pentru stabilirea titrului sînt necesare cel puțin două titrări, în scopul verificării concordanței dintre rezultate. Cu cît numărul determinărilor este mai mare, cu atît titrul se va stabili mai precis.

Titrul unei soluții, așa cum s-a definit mai sus, este titrul în raport cu substanța cu care se titrează (reactivul). Să considerăm în mod cu tot general titrarea:

$$mA + nB = pC + qD.$$

Substanța A se titrează cu soluția reactivului B, cu titrul T_B. Folosindu-se z ml reactiv B, cantitatea de substanță A din proba analizată va fi:

$$\frac{z \cdot T_B \cdot mM_A}{nM_B},$$

în care M_A și M_B sînt masele moleculare ale substanțelor A și B participante la reacția de titrare.

De exemplu, la titrarea H_3PO_4 cu o soluție de NaOH cu $T_{NaOH} = 0{,}004852$, după reacția $H_3PO_4 + 2NaOH = Na_2HPO_4 + 2H_2O$, s-au folosit 25,80 ml. Cantitatea de H_3PO_4 din proba analizată va fi:

$$\frac{4{,}852 \cdot 10^{-3} \cdot 25{,}8 \cdot 97{,}995}{79{,}994} = 0{,}1533 \text{ g}.$$

Alături de titrul soluției exprimat în raport cu substanța cu care se titrează, se folosește mult și titrul exprimat în raport cu substanța care se titrează, numit și *titru rațional*. În cazul general expus mai sus, se va

nota cu T_A. Astfel, în cazul concret arătat, dacă titrul soluției de NaOH se exprimă în acid fosforic, corespunzătoar reacției $H_3PO_4 + 2NaOH = Na_2HPO_4 + 2H_2O$, $T_{H_3PO_4} = 0{,}005942$, cantitatea de H_3PO_4 corespunzătoare volumului de 25,8 ml NaOH va fi:

$$5{,}942 \cdot 10^{-3} \times 25{,}8 = 0{,}1533 \text{ g}.$$

j. Factorul unei soluții

Este cu mult mai ușor să se prepare soluții de normalitate aproximativă decît de o normalitate exactă. În acest caz însă este necesară cunoașterea factorului de trecere de la un anumit volum din soluția de normalitate aproximativă, la soluția de normalitate exactă.

Se presupune o soluție de NaOH, cu $T = 0{,}004328$, adică o soluție mai concentrată decît aceea 10^{-1} n care are:

$$T = \frac{40}{10 \cdot 1\,000} = 0{,}0040.$$

Cum 0,0040 g NaOH echivalează cu un ml soluție exact 10^{-1} n, 0,004328 g echivalează cu $\frac{0{,}004328}{0{,}004} = 1{,}0820$ ml. Acest număr, care arată corespondența dintre un ml soluție aproximativ normală și o soluție exact normală (cea mai apropiată) se numește factor și se notează cu F. Deci:

$$F = \frac{T_{real}}{T_{teoretic}}.$$

Să considerăm că la titrarea unei soluții de Fe^{2+} cu o soluție de $KMnO_4 \approx 10^{-1}$ n $F = 1{,}082$, s-au folosit 20,30 ml. Rezultă că cei 20,30 ml $KMnO_4$ echivalează cu $1{,}082 \times 20{,}3 = 21{,}96$ ml soluție $KMnO_4$ exact 10^{-1} n. Cum 1000 ml $KMnO_4$ exact 10^{-1} n va reacționa cu 10^{-1} echivalenți-gram de Fe^{2+}, adică cu 5,5847 g Fe, rezultă că în proba analizată vor fi

$$\frac{1{,}082 \cdot 20{,}3 \cdot 5{,}5847}{1\,000} = 0{,}1227 \text{ g Fe}.$$

În mod cu totul general, dacă F este factorul și 10^{-n} este normalitatea soluției reactivului B cu care se titrează, iar M_A este masa moleculară a substanței A care se titrează, cantitea de substanță A din proba analizată va fi:

$$\frac{10^{-n} F \cdot V \cdot M_A}{1\,000}$$

în care V este volumul soluției reactivului B.

Scanned with OKEN Scanner

k. Obţinerea soluţiilor exact normale din soluţii aproximativ normale cu F > 1

Dintr-o soluţie aproximativ normală cu $F > 1$, se poate obţine prin diluare o soluţie exact normală. Pentru a obţine n ml soluţie de o normalitate exactă (balonul cotat în care se efectuează operaţia are n ml), dacă soluţia este 10^{-p} normală, şi dacă echivalentul-gram este G, vor fi necesare $\frac{n \cdot G \cdot 10^{-p}}{1\,000}$ g substanţă.

Dacă soluţia are titrul T, rezultă că trebuie să se ia $m = \frac{n \cdot G \cdot 10^{-p}}{1\,000\,T}$ ml, care diluaţi cu apă pînă la semn în balonul de n ml vor da o soluţie 10^{-p} normală.

Dacă de exemplu dintr-o soluţie de NaOH, cu $T = 0{,}00440$, $(F = 1{,}1)$ trebuie să se obţină 500 ml soluţie 10^{-1} n, atunci se vor întrebuinţa: $\frac{500 \cdot 40 \cdot 10^{-1}}{4{,}4} = \frac{2\,000}{4{,}4} = 454{,}5$ ml din această soluţie şi prin diluare pînă la semn într-un balon cotat de 500 ml, se va obţine soluţia exact 10^{-1} n.

1. Substanţe etalon sau titrimetrice

Substanţele etalon sau titrimetrice sînt acele substanţe de la care prin simplă cîntărire şi dizolvare în balon cotat la volum cunoscut, se pot obţine soluţii cu titru cunoscut. Aceste substanţe servesc în două scopuri:

1) la obţinerea directă a soluţiilor cu care prin titrare se vor executa diferite analize, astfel sînt KIO_3 în iodatometrie, $KBrO_3$ în bromatometrie, $FeSO_4 \cdot (NH_4)SO_4 \cdot 6H_2O$ în permanganometrie, $K_2Cr_2O_7$ în bicromatometrie, K_2SO_4 pentru dozarea bariului, NaCl şi KCl pentru dozarea argintului, $AgNO_3$ pentru dozarea halogenurilor şi pseudohalogenurilor etc. Acestea se mai numesc şi *substanţe etalon primare* sau *standarde primare*.

2) pentru stabilirea titrului soluţiilor care se vor folosi ulterior pentru diferite determinări. Acestea se mai numesc şi *substanţe etalon secundare sau standarde secundare*. De exemplu $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$ pentru stabilirea titrului (standarizarea) unei soluţii de NaOH; NaCl pentru soluţia de $AgNO_3$, etc.

Se pot defini, prin urmare, substanţele etalon sau titrimetrice, ca fiind acelea de la care prin simplă cîntărire şi aducere la un volum cunoscut a soluţiei rezultate, se pot obţine soluţii cu titru cunoscut. Este deci evident că o asemenea substanţă trebuie să îndeplinească următoarele condiţii.

1) Să fie suficient de pură în sensul ca gradul de purificare să nu afecteze determinările executate în condiţiile de lucru. Se presupune, de exemplu, că pentru stabilirea titrului soluţiei de NaOH se foloseşte acid oxalic:

Scanned with OKEN Scanner

$H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$ şi că se va cîntări 0,2 g substanţă de puritate 99,9%, adică în cele 0,2 g cîntărite sînt numai 0,1989 g $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$. Pentru 0,2 g $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$ s-ar consuma 31,75 ml soluţie NaOH 10^{-1} *n*, iar pentru 0,1998 g $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$ se vor consuma numai 31,71 ml deci cu 0,04 ml mai puţin, adică la limita de măsurare a volumelor cu o biuretă obişnuită de 50 ml (o picătură 0,035 ml). Rezultă deci că în aceste condiţii acidul oxalic de 99,9% este prea puţin pur, dar unul de 99,95% va fi suficient de pur pentru aceste condiţii.

În acest mod se consideră deci, gradul de puritate al substanţelor etalon.

2) Substanţa să aibă formula bine definită şi să fie stabilă în condiţiile de lucru, adică să nu se carbonateze, să nu se oxideze, să nu absoarbă apă şi să nu piardă din eventuala apă de cristalizare pe care o conţine.

3) Substanţa să fie suficient de stabilă în dizolvantul care se utilizează.

În soluţii apoase are de obicei loc fie o carbonatare a substanţei, dacă are caracter bazic, fie o oxidare dacă substanţa este un reducător faţă de oxigen, fie o reducere dacă substanţa are un caracter oxidant puternic, adică dacă este un oxidant mai puternic decît oxigenul.

Transformările redox pot avea loc cu viteză diferită, însă dacă titrul substanţei nu se modifică sensibil timp de 2—3 luni pentru gradul de exactitate al determinărilor la care se va folosi, luînd în considerare şi aparatura folosită (biureta, balanţa etc.), se poate considera că substanţa etalon este suficient de stabilă.

Aşa, de exemplu, permanganatul de potasiu şi tiosulfatul de sodiu nu se folosesc ca substanţe titrimetrice, tocmai din cauză că nu îndeplinesc această condiţie.

4) Substanţa să se poată obţine uşor în gradul de puritate necesar.

Borcanele care conţin substanţe titrimetrice au totdeauna un buletin de analiză care indică impurităţile existente şi proporţia lor.

Gradul de puritate al unei substanţe etalon se poate verifica cel mai uşor şi exact cu ajutorul unui alte substanţe etalon de puritate verificată, substanţă care poate să fie identică sau deosebită.

Astfel, de exemplu, KIO_3 se poate verifica tot cu KIO_3 garantat, adică de puritate verificată, în modul următor. Cunoscînd consumul dintr-o soluţie de $Na_2S_2O_3$ pentru KIO_3 garantat, în reacţia:

$$KIO_3 + 5KI + 6HCl = 3I_2 + 3H_2O + 6KCl$$

se cîntăreşte o anumită cantitate din KIO_3 care urmează să se controleze şi se stabileşte consumul de tiosulfat în aceeaşi reacţie.

Puritatea KIO_3 se poate verifica şi cu $KBrO_3$ garantat, sau cu $K_2Cr_2O_7$ garantat, în acelaşi mod.

Gradul de puritate al unei substanţe etalon se mai verifică cu ajutorul analizei calitative de comparaţie. Fiecare probă calitativă se execută în aceleaşi condiţii în care s-a executat şi analiza substanţei de puritate garantată. Coloraţia sau opalescenţa nu trebuie să fie mai intensă decît pentru probele executate cu substanţa a cărei puritate se consideră a fi suficientă pentru condiţiile respective de lucru.

Scanned with OKEN Scanner

m. Despre dizolvanţi

Din punctul de vedere care interesează analiza chimică, dizolvanţii se pot împărţi în: dizolvanţi indiferenţi şi dizolvanţi neindiferenţi.

1. Dizolvanţi indiferenţi sînt aceia care o dată cu dizolvarea unei substanţe nu cauzează disocierea în ioni a acesteia, indiferent dacă constanta lor dielectrică este mai mare sau mai mică. De exemplu, acidul picric se dizolvă în benzen, dar soluţia rămîne incoloră, deoarece acidul picric nedisociat este incolor. Adăugînd însă anilină, soluţia se colorează în galben odată cu apariţia ionilor de acid picric, din cauza reacţiei:

$$C_6H_2(NO_2)_3OH + C_6H_5 \cdot NH_2 = C_6H_5 \cdot NH_3^+ + C_6H_2(NO_2)_3O^-$$

Printre dizolvanţii indiferenţi des întrebuinţaţi sînt: benzenul, sulfura de carbon, tetraclorura de carbon etc.

2. Dizolvanţi neindiferenţi sînt aceia care o dată cu dizolvarea unei substanţe cauzează disocierea acesteia în ioni, în măsură mai mare sau mai mică. Dizolvantul neindiferent este şi el parţial disociat în ioni pozitivi şi negativi.

Dizolvanţii neindiferenţi se împart în două clase [9]:

— dizolvanţi neasemănători apei;
— dizolvanţi asemănători apei.

1. **Dizolvanţii neasemănători cu apa** sînt aceia care se disociază mai mult sau mai puţin în ioni pozitivi şi negativi cu structură electronică completă. De exemplu, NaCl în stare topită este un asemenea dizolvant, deoarece se disociază:

$$NaCl \rightleftarrows Na^+ + Cl^-$$

ambii ioni avînd structura electronică completă (ambii ioni au opt electroni pe ultimul înveliş). De asemenea $AlCl_3$, $SnCl_4$, $ZnCl_2$, AgCl, NaOH, KOH etc. sînt dizolvanţi din această categorie, deoarece ionii rezultaţi din disocierea lor au structura electronică, cu ultimul înveliş complet (cu 8 sau cu 18 electroni.)

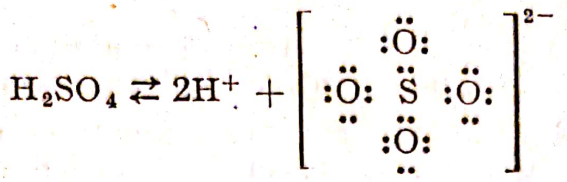
2. **Dizolvanţii asemănători cu apa** sînt aceia care se disociază mai mult sau mai puţin în ioni pozitivi şi negativi, dar numai ionul negativ are structura electronică completă. De exemplu, apa se disociază în modul următor:

$$H_2O \rightleftarrows H^+ + OH^-.$$

Numai ionul OH^- are structura electronică completă, şi anume:

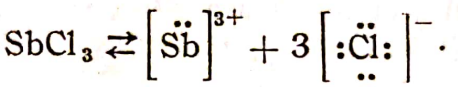
$$\left[:\ddot{O}: \; H \right]^-.$$

Acidul sulfuric anhidru este de asemenea un dizolvant din această categorie, deoarece disociindu-se după reacţia:

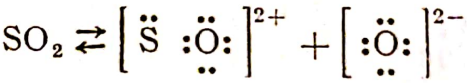


ionul negativ are structura electronică completă.

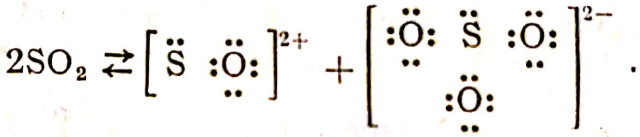
Pentru $SbCl_3$:



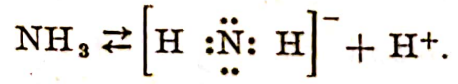
De asemenea:



sau



În mod analog



Dizolvanţii neindiferenţi manifestă în general o acţiune ionizantă asupra moleculelor substanţei dizolvate, atît din cauza proprietăţilor lor dielectrice, în sensul că pot slăbi forţa de legătură dintre diferiţii componenţi ai moleculei $\left(F = \frac{1}{D} \cdot \frac{e_1 \cdot e_2}{r^2}\right.$, în care D este constanta dielectrică a dizolvantului e_1 şi e_2 sînt sarcinile electrice ale celor doi ioni şi r este distanţa dintre aceştia$\left.\right)$, dar şi din cauza puternicei interacţiuni dintre moleculele dizolvantului sau ionii săi şi molecula substanţei dizolvate, respectiv ionii acesteia.

Aşadar nu se pot neglija proprietăţile dizolvantului atunci cînd se studiază comportarea unei anumite substanţe într-o soluţie oarecare.

Dintre dizolvanţii cunoscuţi, apa este cel mai mult întrebuinţată în analiza chimică. În ultima vreme se foloseşte din ce în ce mai mult amoniacul lichid, acidul acetic anhidru, alcoolul anhidru şi eterul anhidru.

Este uşor de înţeles că exactitatea unei analize chimice depinde în gradul cel mai înalt de randamentul reacţiei fundamentale folosite, în sensul că cu cît echilibrul în acea reacţie este mai deplasat spre dreapta, cu atît titrarea va fi mai precisă, bineînţeles dacă se respectă celelalte condiţii legate de tehnica de lucru. De aceea, după cum se va vedea mai departe, dozarea prin neutralizare a acizilor sau a bazelor prea slabe, sau

dozarea prin reacţii de deplasare a sărurilor cu o hidroliză prea slabă, nu poate fi precisă în apă. Prin dizolvarea bazelor foarte slabe în acid acetic anhidru sau a acizilor foarte slabi în amoniac lichid, gradul lor de disociere creşte foarte mult şi se pot doza prin neutralizare atît potenţiometric cît şi în prezenţa unor indicatori potriviţi, cu o exactitate şi precizie suficientă.

Astfel, în acid acetic anhidru multe baze organice care în apă sînt puţin disociate şi deci se titrează cu erori mari sau nici nu se pot titra, devin suficient de puternic disociate pentru a putea fi titrate cu o precizie satisfăcătoare.

Bazele Schiff în acid acetic anhidru se pot titra cu acid percloric [10]. Multe amine terţiare, amide etc. dizolvate într-un amestec de acid acetic anhidru şi anhidridă acetică se pot titra de asemenea cu acid percloric [11].

În acid acetic anhidru, acizii sulfuric şi clorhidric se diferenţiează atît de mult, încît se pot titra cu acetaţi alcalini [12].

Adeseori, dizolvanţii neapoşi se folosesc pentru aducerea în soluţie, respectiv pentru titrarea multor compuşi organici. Astfel, unele baze organice se titrează în propilenglicol, cu acizi organici în acelaşi dizolvant [13]. Grupele carboxil din poliesteri se determină prin titrare cu hidroxid de sodiu, după dizolvarea prealabilă a substanţei în alcool benzilic şi adaos ulterior de cloroform [14].

Uneori, soluţiile apoase ce conţin dizolvanţi organici (miscibili cu apa) se folosesc pentru micşorarea gradului de disociere al unui anumit electrolit slab, de exemplu în reacţiile de neutralizare pentru micşorarea disocierii acizilor şi bazelor slabe, în titrimetria prin precipitare pentru micşorarea solubilităţii (de exemplu micşorarea solubilităţii cromatului de stronţiu etc.), iar în titrimetria prin formare de complecşi pentru micşorarea disocierii combinaţiei complexe ce interesează (de exemplu micşorarea disocierii tiocianatului feric).

Folosirea acestor dizolvanţi constituie un capitol aparte al titrimetriei, anume titrimetria în medii neapoase. Utilizarea dizolvanţilor neapoşi, ca amoniacul lichid, acidul acetic anhidru, bioxidul de sulf lichid, eterul anhidru, alcoolii metilic şi etilic anhidri etc., deschide noi perspective analizei chimice, deşi numărul acestor metode este deocamdată mai redus.

n. Activitatea şi coeficientul de activitate

La soluţii de electroliţi slabi în concentraţii mai mari şi la electroliţi tari în general, legea acţiunii maselor nu este aplicabilă în mod direct. Disocierea electroliţilor tari este un fenomen care nu se supune legii diluţiei a lui Ostwald. Însă proprietăţile soluţiilor de electroliţi tari sînt bine definite prin alte manifestări, ca: presiunea osmotică, coborîrea punctului de congelare, ridicarea punctului de fierbere, conductivitatea etc.

Scanned with OKEN Scanner

Van't Hoff a căutat să extindă legile gazelor perfecte şi la soluţii şi, conform teoriei, presiunea osmotică a unei soluţii ar trebui să fie redată de următoarea formulă :

$$P_{teor} = \nu nkT,$$

în care k este constanta Boltzmann, T este temperatura absolută n, este numărul de molecule pe unitatea de volum şi ν este numărul de ioni în care disociază molecula. Presiunea osmotică determinată experimental s-a văzut că este mai mică decît presiunea osmotică calculată :

$$P_{exp} < P_{teor} \text{ sau } P_{exp} = f_0 \nu nkT.$$

Cum νn este proporţional cu concentraţia soluţiei, termenul $f_0 \nu n$ reprezintă o concentraţie micşorată şi $f_0 < 1$. În acest caz, f_0 se numeşte şi coeficient osmotic.

Atît pentru electroliţii tari cît şi pentru cei slabi, legile soluţiilor perfecte nu se aplică dacă se ia în considerare concentraţia. Concentraţia duce la valori deosebite faţă de experienţă şi anume mai mari pentru : constanta de echilibru la electroliţii slabi, şi pentru coborîrea crioscopică, ridicarea ebulioscopică, presiunea osmotică etc., la electroliţii tari. Pentru a înlătura aceste abateri este suficient a se înlocui concentraţia reală c cu o concentraţie fictivă a, astfel încît :

$$a < c \text{ şi } a = fc,$$

în care

$$f < 1.$$

f se numeşte coeficient de activitate al electrolitului iar a se numeşte activitate sau concentraţie activă.

În concluzie, noţiunea de activitate s-a introdus pe de o parte pentru ca legea Gulbderg-Waage să fie valabilă pentru echilibrul ionic, respectiv legea diluţiei a lui Ostwald să se aplice la disociaţia electroliţilor slabi, iar pe de altă parte pentru ca legile soluţiilor perfecte să se aplice soluţiilor de electroliţi tari.

Noţiunea de coeficient de activitate a fost introdusă pentru prima dată într-un mod pur formal. Mai tîrziu legile coeficienţilor de activitate pentru diferiţi electroliţi au fost studiate şi elaborate pe cale experimentală. În 1923 s-au elaborat legile teoretice ale coeficienţilor de activitate [15].

Încă înainte s-a emis teoria după care anomalia electroliţilor tari s-ar datora hidratării ionilor. S-a emis apoi teoria, de altfel verificată şi de exprienţă, după care disociaţia electroliţilor tari este o reacţie totală, dar că între ioni există interacţiuni care împiedică libera lor manifestare.

După cum van der Waals explică micşorarea presiunii unui gaz din cauza atracţiilor intermoleculare, tot astfel teoria modernă a electroliţilor explică micşorarea presiunii osmotice faţă de valoarea calculată, prin interacţiunile ionice. Asemănarea este numai formală, deoarece în timp

ce forţele de atracţie moleculară (la gaze) se micşorează foarte repede o dată cu creşterea distanţei, forţele interionice se micşorează numai cu inversul pătratului distanţei, fiind de natură electrostatică. Din cauza acestor forţe electrostatice are loc o repartiţie a sarcinilor electrice de un semn în jurul unui ion de semn contrar, caracterizată prin existenţa unui *nor de ioni*. Această imagine, în ultimă analiză, se bazează pe faptul că la distanţa r de un ion oarecare, la timpul t, probabilitatea existenţei unui ion de semn contrar este mai mare decît pentru un ion de acelaşi semn. Există deci un fel de legătură între ionul central şi ionii de semn contrar, de o altă natură decît în combinaţiile chimice şi a cărei intensitate scade pe măsură ce distanţa creşte. Prin urmare, un ion oarecare este înconjurat de un nor de ioni de semn contrar, nor care are o densitate electrică şi o sarcină medie în timp, egală cu aceea a ionului central.

Două proprietăţi caracterizează îndeosebi norul de ioni: *raza sa* $\frac{1}{\varkappa}$ *şi timpul de relaxare* τ.

1. Grosimea norului de ioni. Legea după care scade densitatea electrică a norului de ioni în funcţie de distanţă este următoarea [16]:

$$\frac{1}{\varkappa} = \frac{\sqrt{DkT}}{\sqrt{4\pi e^2}\sqrt{\sum n_i \cdot z_i^2}}, \tag{I.31}$$

în care D este constanta dielectrică a dizolvantului k este constanta lui Boltzmann ($1{,}38 \cdot 10^{-16}$ erg $\cdot$ grd^{-1}), T este temperatura absolută, e sarcina elementară de electricitate ($1{,}602 \cdot 10^{-19}$ C), n_i, numărul de ioni de specia i/cm^3, z_i valenţa electrochimică a ionului de specia i. Apare deci o însumare a produsului $n \cdot z^2$ pentru toţi ionii prezenţi. $\frac{1}{\varkappa}$ este raza norului de ioni şi reprezintă distanţa la care densitatea electrică este redusă la $\frac{1}{e}$ din valoarea sa. Dacă se introduc concentraţiile molare:

$$c = \frac{n \cdot 1\,000}{N},$$

în care N este numărul lui Avogadro ($6{,}023 \cdot 10^{23}$), şi tăria ionică definită prin:

$$J = \frac{1}{2}\sum c_i z_i^2 \tag{I.32}$$

relaţia de mai sus devine:

$$\frac{1}{\varkappa} = 2{,}81 \cdot 10^{-10}\sqrt{\frac{DT}{2J}} \text{ cm.} \tag{I.33}$$

Se vede că pe măsură ce concentraţia soluţiei creşte, raza norului de ioni scade.

Legea dependenței valorii coeficientului de activitate f de concentrația soluției pleacă de la ideea de forțe interionice și presupunînd că diametrul ionului se poate neglija față de grosimea norului de ioni pe de o parte, iar pe de altă parte, prespunînd că energia potențială a ionilor se poate neglija față de energia lor termică. Aceaste din urmă considerente sînt valabile pentru soluții diluate, și expresia coeficientului de activitate în acest caz pentru ionii de specia i este următoarea:

$$-\lg f_i = \frac{1{,}28 \cdot 10^6}{\sqrt{D^3 T^3}} \cdot z_i^2 \sqrt{2J}. \qquad \text{(I.34)}$$

Luînd:

$$\frac{1{,}28 \cdot 10^6}{\sqrt{D^3 T^3}} \cdot \sqrt{2} = A$$

se obține:

$$-\lg f_i = A \cdot z_i^2 \cdot \sqrt{J}\,;\ \text{pentru } 25°,\ A = 0{,}505 \text{ și deci}$$

$$-\lg f_i = 0{,}505 \cdot z_i^2 \cdot \sqrt{J}. \qquad \text{(I.35)}$$

Pentru 0 °C, $A = 0{,}486$; pentru 18 °C, $A = 0{,}500$; pentru 25 °C, $A = 0{,}505$; pentru 100 °C, $A = 0{,}568$.

Se vede deci că valoarea coeficientului de activitate, respectiv activitatea unui ion, depinde de concentrația (prezența) tuturor ionilor existenți în soluție (interacțiune ionică) și că scade o dată cu creșterea concentrației.

Din expresia care dă raza norului de ioni $\frac{1}{\varkappa}$ se vede că o dată cu creșterea concentrației, grosimea acestui nor scade și de exemplu, pentru o soluție de concentrație $c = 0{,}1\ m$ și pentru un electrolit de tipul 1—1 ca HCl, KCl, etc., $\frac{1}{\varkappa} \sim 10^{-7}$ cm, adică raza norului de ioni ajunge de ordinul de mărime al diametrului ionului.

În tabela 8 se dau valorile razei norului de ioni în Å pentru diferite tării ionice și pentru diferite tipuri de electroliți.

Tabela 8

Valorile razei norului de ioni $\frac{1}{\varkappa}$ în cm·10^{-8}, pentru diferite tipuri de electroliți, în funcție de concentrația soluției

Concentrația mol/l	Timpul electrolitului			
	1 – 1	1 – 2	2 – 2	1 – 3
10^{-4}	304,03	175,70	152,20	124,20
10^{-3}	96,22	55,55	48,11	39,28
10^{-2}	30,43	17,57	15,22	12,42
10^{-1}	9,62	5,56	4,81	3,93

Din tabelă rezultă că raza norului de ioni scade, adică interacţiunea ionică creşte, o dată cu creşterea concentraţiei şi cu creşterea sarcinii electrice a ionilor. Pentru concentraţii 10^{-1} m, raza acestui nor ajunge la valori de ordinul razei de acţiune a ionilor, adică ~ 5Å.

Pentru soluţii mai concentrate, în expresia legii coeficientului de activitate va trebui să intre şi diametrul ionului :

$$-\lg f_i = \frac{A \cdot z_i^2 \cdot \sqrt{J}}{1 + 10^8 \cdot g \cdot a_i \cdot \sqrt{J}} \qquad \text{(I.36)}$$

în care a este diametrul ionului de specia i (în Å).

Pentru 0°C, $g = 0{,}324$, pentru 18°C, $g = 0{,}327$, pentru 25° C, $g = 0{,}328$, pentru 100°C, $g = 0{,}342$.

Pentru electroliţii asimetrici formaţi din ioni cu sarcină ridicată ($AlCl_3$, $FeCl_3$, $Th(NO_3)_4$ etc.), chiar în soluţii mai diluate şi în general o dată cu creşterea concentraţiei, respectiv a tăriei ionice a soluţiei, valabilitatea legii coeficientului de activitate scade.

O dată cu creşterea concentraţiei, proprietăţile individuale ale ionilor se manifestă tot mai intens, astfel încît este necesar a se lua în considerare şi interacţiunea dintre ioni şi molecula dizolvantului. Din acest motiv, pentru soluţiile mai concentrate, expresia coeficientului de activitate conţine termeni suplimentari, caracteristici în general unei anumite soluţii, de exemplu (la 25°C) :

$$-\lg f_i = \frac{A \cdot z_i^2 \cdot \sqrt{J}}{1 + 0{,}328 \cdot 10^8 \sqrt{J}} + B + C + \ldots \qquad \text{(I.37)}$$

2. **Timpul de relaxare al norului de ioni.** Timpul de relaxare este o mărime care caracterizează durata de formare şi de dispariţie a norului de ioni. Dacă, de exemplu, la un moment dat ionul central dispare, atunci va trebui să dispară şi cîmpul electric şi norul de ioni. Dispariţia practic completă a norului de ioni nu va avea loc în acelaşi timp cu disparaţia ionului central, ci va necesita un timp oarecare, care se numeşte timp de relaxare.

Spre deosebire de raza norului de ioni $\frac{1}{\varkappa}$, timpul de relaxare τ depinde şi de conductivitatea echivalentă (mobilităţile) a ionilor respectivi la diluţie infinită. Pentru un electrolit binar, de tipul 1—1, timpul de relaxare τ este dat de următoarea formulă [17] :

$$\tau = \frac{8{,}85 \cdot 10^{-11}}{n\Lambda_\infty} \cdot D \text{ (în s)}, \qquad \text{(I.38)}$$

în care D este constanta dielectrică a dizolvantului, n este concentraţia echivalentă (echivalenţi la litru de soluţie), iar Λ_∞ este conductivitatea echivalentă la diluţie infinită a electrolitului, în ohmi^{-1} · cm^2.

Pentru electroliţii simpli, la temperatura ordinară, timpul de relaxare este de ordinul $\frac{10^{-10}}{m}$ sec ; m este concentraţia molară.

Raza norului de ioni este o mărime care joacă un rol important în comportarea electroliților în absența curentului electric, iar timpul de relaxare determină fenomenele de conductivitate, cînd ionul central se deplasează sub acțiunea cîmpului electric.

Importanța teoriei moderne a electroliților, pentru chimistul analist, constă în faptul că acesta trebuie să țină seama în operațiile analitice care au drept scop identificarea respectiv dozarea unui anumit ion, de prezența în soluție a tuturor ionilor existenți.

De foarte multe ori, pentru chimistul analist problema identificării, respectiv a determinării unui anumit ion se complică mult, tocmai din cauza prezenței altor ioni în soluție. Interacțiunile ionilor străini se manifestă cîteodată prin formarea unor combinații cu ionul de analizat, însă tot de atîtea ori aceste interacțiuni sînt numai de natură electrostatică, dar suficient de puternice pentru a împiedica libera manifestare a ionului de analizat.

Din aceste motive, chimistul analist nu trebuie să uite că în timpul unei analize alți ioni care nu participă la reacția fundamentală, prin interacțiunile ce le exercită, pot modifica *p*H-ul, potențialul, solubilitatea etc., într-o măsură suficient de mare, încît să condiționeze atît exactitatea cît și precizia respectivei analize.

La tratarea matematică a diferitelor echilibre care iau naștere în decursul unei titări, se iau în considerare concentrațiile, deși în mod riguros ar trebui considerate activitățile ionilor.

Trebuie să se spună de la început că problema calculului exact al coeficienților de activitate pentru soluții mai concentrate nu este rezolvată pînă în prezent. Razele ionice pentru diferite concentrații sînt de asemenea puțin cunoscute și de aceea determinările experimentale nu coincid de multe ori cu valorile calculate.

Dacă pentru diametrul ionilor se ia în medie valoarea $3\text{Å} = 3 \cdot 10^{-8}$ cm, ceea ce de fapt corespunde în multe cazuri realității pentru soluții nu prea concentrate ($c \approx 10^{-1}\ m$), atunci pentru 25°C formula (I.36) devine:

$$-\lg f_i = 0{,}505 \cdot z_i^2 \frac{\sqrt{J}}{1+\sqrt{J}} \qquad \text{(I.39)}$$

Tabela 9 conține valorile coeficientului de activitate pentru ioni de valență diferită și pentru tării ionice diferite, calculate cu ajutorul formulei de mai sus.

În figura 18 se reprezintă grafic dependența dintre valoarea coeficientului de activitate și tăria ionică pentru diferite tipuri de ioni.

De exemplu, pentru o soluție de KCl $10^{-2}\ m$, tăria ionică va fi

$$J = \frac{1}{2}(0{,}01 \cdot 1^2 + 0{,}01 \cdot 1^2) = 0{,}01.$$

Pentru o soluție de $BaCl_2$ $10^{-2}\ m$, tăria ionică va fi:

$$J = \frac{1}{2}(0{,}01 \cdot 2^2 + 0{,}02 \cdot 1^2) = 0{,}03$$

Tabela 9

Valorile calculate ale coeficienţilor de activitate pentru diferiţi ioni în funcţie de tăria ionică a soluţiei

Tăria ionică $J = \frac{1}{2}\sum c_i z_i^2$	Coeficientul de activitate f			
	Ioni monovalenţi	Ioni bivalenţi	Ioni trivalenţi	Ioni tetravalenţi
0	1,000	1,000	1,000	1,000
0,001	0,965	0,867	0,726	0,566
0,002	0,952	0,820	0,639	0,441
0,005	0,926	0,736	0,501	0,293
0,01	0,900	0,655	0,386	0,180
0,05	0,809	0,428	0,148	0,033
0,1	0,756	0,327	0,081	0,011
0,2	0,697	0,238	0,039	0,003

şi

$$-\lg f_{Cl^-} = 0{,}505 \cdot 1^2 \frac{\sqrt{J}}{1+\sqrt{J}} = 0{,}07454$$

şi

$$\lg f_{Cl^-} = \bar{1}{,}9256, \text{ iar } f_{Cl^-} = 0{,}842.$$

Pentru o soluţie de $BaCl_2$ 10^{-1} m şi HCl 10^{-2} m, tăria ionică va fi;

$$J = \frac{1}{2}(0{,}1 \cdot 2^2 + 0{,}1 \cdot 1^2 + 0{,}01 \cdot 1^2 + 0{,}01 \cdot 1^2) = 0{,}305.$$

$$-\lg f_{Ba^{2+}} = 0{,}505 \cdot 2^2 \frac{\sqrt{J}}{1+\sqrt{J}} = 0{,}71872$$

şi

$$\lg f_{Ba^{2+}} = \bar{1}{,}28128, \text{ iar } f_{Ba^{2+}} = 0{,}191.$$

Pentru o soluţie de $FeCl_3$ 10^{-1} m şi NH_4Cl $5 \cdot 10^{-2}$ m, tăria ionică va fi:

$$J = \frac{1}{2}(0{,}1 \cdot 3^2 + 0{,}3 \cdot 1^2 + 0{,}05 \cdot 1^2 + 0{,}05 \cdot 1^2 + 0{,}05 \cdot 1^2) = 0{,}65.$$

Valorile coeficienţilor de activitate astfel calculate şi conţinute în tabela 9 se apropie cu atît mai mult de valorile exprimentale, cu cît tăria ionică a soluţiei este mai mică.

În cazul soluţiilor de clorură de potasiu, deoarece ionii Cl^- şi K^+ au aceeaşi sarcină şi practic aceleaşi mase şi mobilităţi, s-a făcut ipoteza [17] că coeficienţii de activitate ai celor doi ioni sînt foarte apropiaţi. Pe baza acestei

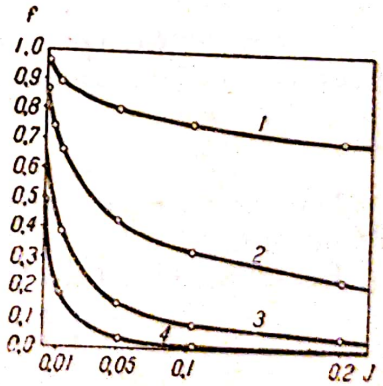


Fig. 18. Variaţia coeficientului de activitate în funcţie de tăria ionică pentru ionii: *1* — monovalenţii; *2* — bivalenţi; *3* — trivalenţi; *4* — tetravalenţi.

Tabela 10

Coeficienţii de activitate ai unor ioni în funcţie de tăria ionică a soluţiei [19].

Ionul	Tăria ionică $J = \frac{1}{2}\sum cz^2$					
	0,001	0,002	0,005	0,01	0,05	0,1
H^+	0,98	0,97	0,95	0,92	0,88	0,84
OH^-	0,98	0,97	0,95	0,92	0,85	0,81
Cl^-, Br^-, I^-	0,98	0,97	0,95	0,92	0,84	0,79
Li^+	0,98	0,97	0,95	0,92	0,85	0,81
Na^+	0,98	0,97	0,95	0,92	0,84	0,80
K^+, Rb^+, Cs^+	0,98	0,97	0,95	0,92	0,84	0,79
Ag^+	0,97	0,96	0,93	0,90	0,80	0,77
Tl^+	0,97	0,96	0,93	0,90	0,75	0,64
NO_3^-	0,97	0,96	0,94	0,91	0,77	0,68
ClO_3^-, BrO_3^-, IO_3^-	0,95	0,93	0,89	0,85	0,70	0,61
Mg^{2+}, Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+}, Cu^{2+}, Zn^{2+}, Cd^{2+}	0,78	0,74	0,66	0,60	0,43	0,34
SO_4^{2-}	0,77	0,71	0,63	0,56	0,35	0,26
La^{3+}, $[Fe(CN)_6]^{3-}$	0,73	0,66	0,55	0,47	0,28	0,21

ipoteze se pot deduce din aproape în aproape valorile coeficienţilor de activitate şi ai altor ioni [18].

În tabela 10 se dau valorile experimentale ale coeficienţilor de activitate pentru o serie de ioni şi pentru tării ionice diferite [19].

Din datele cuprinse în această tabelă reiese că valorile calculate ale coeficientului de activitate pentru ioni monovalenţi (tabela 9) concordă mulţumitor cu valorile experimentale pînă la tării ionice sub 0,1.

Activitatea mijlocie $a_\pm$, a unui electrolit binar, este dată de media geometrică a celor două activităţi ale anionului şi cationului, deci:

$$a_\pm = \sqrt{a_+ \cdot a_-}.$$

De asemenea, coeficientul de activitate mijlociu $f_\pm$, al unui electrolit binar, este dat de următoarea relaţie:

$$f_\pm = \sqrt{f_+ \cdot f_-}. \qquad (I.40)$$

Prin urmare: $a_\pm = f_\pm \cdot c_\pm$, unde $c_\pm$ este concentraţia molară a electrolitului binar.

Pentru un electrolit ternar de tipul 1—2

$$a_\pm = \sqrt[3]{a_+ \cdot a_-^2}, \text{ sau } a_\pm = \sqrt[3]{a_+^2 \cdot a_-} \qquad (I.41)$$

şi

$$f_\pm = \sqrt[3]{f_+ \cdot f_-^2}, \text{ sau } f_\pm = \sqrt[3]{f_+^2 \cdot f_-} \text{ etc.} \qquad (I.42)$$

În general, pentru electroliţi, coeficientul de activitate al anionului este diferit de cel al cationului. Diferenţa creşte o dată cu creşterea tăriei ionice a soluţiei.

Tabela 11

Coeficienţii de activitate ai acidului clorhidric în funcţie de concentraţie [20]

Conc. HCl mol/100 g H_2O	f	Conc. HCl mol/1000 g H_2O	f
0,001	0,966	0,5	0,757
0,005	0,929	1,0	0,809
0,01	0,904	1,5	0,896
0,05	0,830	2,0	1,009
0,1	0,796	3,0	1,316
0,2	0,767	4,0	1,759

În general pentru electroliţii tari coeficientul de activitate trece printr-o valoare minimă o dată cu creşterea forţei ionice, după care creşte putînd ajunge chiar la valori supraunitare aşa cum se observă în tabela 11 [20]. Valorile supraunitare ale coeficientului de activitate se explică prin faptul că la valori mari ale concentraţiei cantitatea de solvent angajată în procesul de solvatare devine considerabilă şi deci concentraţia raportată numai la solventul liber are evident valori mai mari decît concentraţia raportată la întreaga cantitate de solvent. În consecinţă la un moment dat se ajunge la $a > c$.

În tabela 12 se dau valorile coeficienţilor de activitate pentru o serie de electroliţi la diferite concentraţii mol/1000 g H_2O [21].

Tabela 12

Coeficienţii de activitate ai unor electroliţi în apă (25°C) [21]

Electrolitul	Concentraţia în moli/1000 g H_2O						
	0,001	0,05	0,1	0,2	0,5	1	3
KCl	0,922	0,840	0,794	0,749	0,682	0,634	—
NaCl	0,922	0,842	0,798	0,752	0,689	0,650	0,704
LiCl	0,922	0,843	0,804	0,774	0,754	0,776	1,20
HCl	0,924	0,860	0,814	0,783	0,762	0,823	1,35
KNO_3	0,916	0,806	0,732	—	—	—	—
$AgNO_3$	0,902	0,783	0,723	0,655	0,526	0,396	—
KOH	0,901	0,815	0,772	0,739	0,723	0,743	1,041
NaOH	0,901	0,809	0,765	0,723	0,679	0,667	0,812
LiOH	0,899	0,794	0,742	0,685	0,602	0,541	0,482
$BaCl_2$	0,723	0,554	0,495	0,439	0,395	0,398	—
$SrCl_2$	0,729	0,571	0,512	0,465	0,427	0,449	1,083
$CaCl_2$	0,732	0,582	0,528	0,492	0,510	0,725	3,385
$CdCl_2$	0,532	0,30	0,219	0,158	0,098	0,065	—
$CdBr_2$	0,50	0,23	0,17	0,134	0,079	0,053	0,031
CdI_2	0,39	0,14	0,09	0,059	0,031	0,020	—
K_2SO_4	0,720	0,504	0,420	0,326	0,233	—	—
Na_2SO_4	0,721	0,51	0,435	0,356	0,267	0,206	—
H_2SO_4	0,617	0,397	0,313	0,244	0,178	0,150	—
$MgSO_4$	0,404	0,225	0,166	0,119	—	—	—
$CuSO_4$	0,404	0,216	0,158	0,110	0,067	—	—
$La(NO_3)_2$	0,571	0,591	0,326	0,271	—	—	—
Li_2SO_4	0,722	0,522	0,447	0,380	0,306	0,267	—

Scanned with OKEN Scanner

Din valorile cuprinse în această tabelă reiese că, pentru electroliţi de acelaşi tip şi pentru aceleaşi concentraţii, coeficienţii de activitate au valori diferite, din cauza comportării diferite a acestor electroliţi, în soluţie.

Concluzia care reiese clar din toate consideraţiile şi datele experimentale în legătură cu activitatea, respectiv cu coeficientul de activitate al electroliţilor, este aceea că mai ales pentru soluţii mai concentrate, fiecare electrolit are o comportare proprie. De aceea chimistul analist trebuie să ţină seama în decursul efectuării unei analize, de electrolitul cu care lucrează şi de prezenţa altor electroliţi în aceeaşi soluţie, bineînţeles în măsura în care aceste interacţiuni ajung în domeniul de sensibilitate al aparaturii cu care se lucrează.

Teoria modernă a electroliţilor, bazată pe interacţiunile ionice, va trebui completată într-o concepţie mai largă şi cu luarea în considerare a interacţiunilor dintre substanţa dizolvată şi moleculele dizolvantului, mai ales pentru concentraţii mai mari.

Cum în analiza volumetrică concentraţia soluţiilor participanţilor la reacţia fundamentală nu depăşeşte decît rareori 10^{-1} *m*, tratarea problemelor care se ivesc, prin prisma consideraţiilor expuse mai sus, respectiv lucrînd cu activităţi în locul concentraţiilor, oferă o privire mai justă asupra comportării electroliţilor. Nu trebuie însă să se uite că în analiza chimică calculele fundamentale se bazează pe concentraţii (este vorba de raporturile stoichiometrice), şi de asemenea, că mai ales fenomenele din jurul punctului de echivalenţă hotăresc în cea mai mare măsură exactitatea titrării. Din aceste motive, în expunerea bazelor teoretice ale diferitelor capitole ale analizei volumetrice, ca şi la tratarea diferitelor metode, s-au folosit concentraţiile, urmînd ca cititorul să folosească de la caz la caz activităţile. Acest lucru este destul de uşor, dacă se cunosc concentraţiile ionilor prezenţi în soluţie precum şi diametrul lor, dar şi atunci numai datele exprerimentale vor avea ultimul cuvînt.

o. Constanta termodinamică de echilibru

Legea acţiunii maselor capătă o formă riguroasă numai dacă se iau în considerare activităţile substanţelor existente la stabilirea echilibrului. Altfel, valoarea constantei de echilibru depinde de concentraţie pentru o anumită temperatură, mai ales pentru soluţiile mai concentrate.

În tabela 13 se dau valorile constantei de disociaţie a acidului acetic la 25 °C pentru diferite concentraţii (molare) [22].

Tabela 13

Valorile constantei de disociaţie a acidului acetic la 25°C pentru diferite concentraţii (molare) [22]

Concentraţia mol/l	$K \cdot 10^5$	Concentraţia mol/l	$K \cdot 10^5$	Concentraţia mol/l	$K \cdot 10^5$	Concentraţia mol/l	$K \cdot 10^5$
1,0	1,40	0,13	1,81	0,016	1,85	0,002	1,84
0,5	1,65	0,063	1,84	0,004	1,84	0,001	1,84
0,25	1,76	0,032	1,85				

Pentru reacţia generală :

$$mA + nB + \ldots \rightleftharpoons pC + bD + \ldots$$

$K_c = \frac{[C]^p \cdot [D]^q}{[A]^m \cdot [B]^n}$ = constanta clasică de echilibru (în termeni de concentraţie) şi depinde de concentraţie.

Dacă se trece de la concentraţii la activităţi, se obţine :

$$K = \frac{a_C^p \cdot a_D^q}{a_A^D \cdot a_B^n} = \frac{f_C^p [C]^p \cdot f_D^q [D]^q}{f_A^m [A]^m \cdot f_B^n [B]^n} = \qquad \text{(I.43)}$$

= constanta termodinamică de echilibru, a cărei valoare pentru o anumită temperatură nu mai depinde de concentraţie.

Pentru discocierea unui acid slab HA,

$$HA \rightleftharpoons A^- + H^+$$

se obţine :

$$K_a = \frac{[A^-][H^+]}{[HA]}, \text{ respectiv } K'_a = \frac{a_{A^-} \cdot a_{H^+}}{a_{HA}} = \frac{f_{A^-} \cdot [A^-] \cdot f_{H^+} \cdot [H^+]}{f_{HA}[HA]}. \qquad \text{(I.44)}$$

Deoarece interacţiunile dintre moleculele nedisociate, deci electric neutre, sînt foarte slabe, chiar la concetraţii ceva mai ridicate (10^{-1} *m*), se poate înlocui activitatea prin concentraţie şi întrucît :

$$f_+ \cdot f_- = f_\pm^2$$

se poate scrie :

$$K'_a = \frac{[A^-][H^+] f_\pm^2}{[HA]} \qquad \text{(I.44')}$$

şi mai departe :

$$K'_a = f_\pm^2 \cdot K_a. \qquad \text{(I.45)}$$

Deoarece coeficientul de activitate variază o dată cu concentraţia (tăria ionică a soluţiei), va trebuie ca şi K_c să depindă de concentraţie, ceea ce de altfel arată şi experienţa.

Pentru diluţii suficient de mari ($c \to 0$, $f = 1$), valorile celor două constante sînt egale.

În viitor, pentru a deosebi constanta de disociere a unui acid de aceea a unei baze, se va nota cu K_a constanta clasică de disociere a acizilor şi cu K'_a constanta termodinamică de disociere.

În mod similar, pentru o bază slabă care se disociază :

$$BOH \rightleftharpoons B^+ + OH^-,$$

rezultă:

$$K_b' = f_{\pm}^2 \cdot K_b \qquad (I.45)$$

în care:

$$K_b = \frac{[B^+][OH^-]}{[BOH]}.$$

Pentru a deosebi constanta de disociere a bazelor de aceea a acizilor în viitor se va nota cu K_b constanta clasică de disociere a bazelor şi cu K_b' constanta termodinamică de disociere.

p. Efectul salin secundar

S-a constatat că efectul catalitic al unui acid slab, manifestat ca o consecinţă a prezenţei ionilor de hidrogen, creşte în prezenţa sărurilor neutre. Ca exemplu se poate da inversiunea zaharozei; totul se petrece ca şi cum în aceste condiţii are loc o creştere a concentraţiei ionilor H^+, respectiv o creştere a tăriei acidului slab.

Pentru explicarea fenomenului, care are şi o importanţă analitică, să considerăm relaţia (I.45), din care rezultă:

$$K_a = \frac{K_a'}{f_+ \cdot f_-}.$$

Deoarece $\lg f_i = -Az_i^2\sqrt{J}$, respectiv $f_i = \frac{1}{10^{Az_i^2\sqrt{J}}}$ şi cum pentru un acid HA, $z_+^2 = z_-^2$, după înlocuire în formula de mai sus, se obţine:

$$K_a = K_a' \cdot 10^{2Az_-^2\sqrt{J}}. \qquad (I.46)$$

respectiv

$$K_b = K_b' \cdot 10^{2Az_+^2\sqrt{J}}. \qquad (I.46')$$

Aşadar, o dată cu creşterea forţei ionice a soluţiei, tăria acizilor slabi H_nA, respectiv a bazelor slabe $B(OH)_n$, creşte [23].

În figura 19 se arată variaţia $\lg K_a$ în funcţie de $\sqrt{J}$ în cazul acidului acetic [23]:

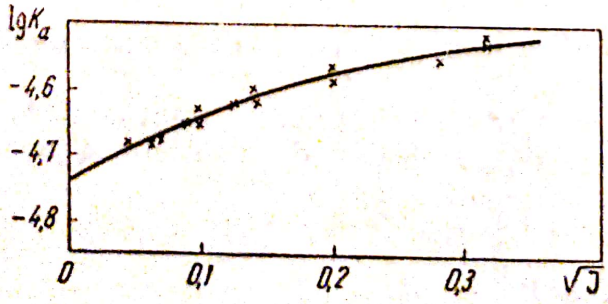


Fig. 19. Variaţia $\lg K_a$ (concentraţii) pentru acidul acetic în funcţie de $\sqrt{J}$; sare neutră, acetat de sodiu [23]

BIBLIOGRAFIE

1. C. Liteanu, Mikrochim. Acta, *1970*, 715
2. C. Liteanu și R. Alexandru, Mikrochim. Acta, *1968*, 639
3. C. Liteanu și M. Mioșcu, Studii și Cercetări Chim., *17*, 899 (1969).
4. C. Liteanu și E. Hopîrtean, Stud. Univ. Babeș-Bolyai, Chem., *11*, 135, 136 (1966).
5. K. Doerfell și W. Hildebrandt, Wiss. Z. Tech. Hochsch. Leuna Merseburg, *11*, 30 (1969).
6. După V. V. Nalimov, *Primenenie matematiceskoi statistiki pri analize veschestva.* Fizmatgiz, Moskva, 1960, p. 172.
7. W. J. Dixon, Ann. Math. Stat., *22*, 68 (1951), după F. S. Acton, *Analysis of Straight-Line Data*, New York, Wiley-Sons, Inc., 1959, p. 226.
8. W. Schloesser, Chem. Ztg., *29*, 510 (1905).
9. K. Wickert, Z. phys. Chem., *178*, (A), 361 (1937).
10. S. K. Freeman, Analyt. Chem., *25*, 1750 (1953).
11. A. F. Gremillon, Analyt. Chem., *27*, 133 (1955).
12. T. Higucki și C. R. Rehm, Analyt. Chem., *27*, 408 (1955).
13. M. N. Das și S. R. Palit, J. Indian Chem. Soc., *31*, 34 (1954).
14. H. A. Pohl, Analyt. Chem., *26*, 1614 (1954).
15. P. Debye și E. Hückel, Phys. Z., *24*, 185, 305 (1923).
16. H. Falkenhagen, *Elektrolyte*, Hierzel-Verlag, Leipzig, 1932, p. 104.
17. P. Debye și H. Falkenhagen, Phys. Z., *29*, 121, 401, (1928).
18. G. N. Lewis și M. Randall, J. Amer. Chem. Soc., *43*, 1146 (1921).
19. G. N. Lewis și M. Randall, *Thermodynamik*, Springer-Verlag, Wien, 1927, p. 329.
20. H. S. Harned și R. W. Ehlers, J. Amer. Chem. Soc. *55*, 2179 (1933).
21. H. Falkenhagen, *Eelektrolyte*, Hierzel-Verlag, Leipzig, 1932, pp. 66, 68.
22. J. Kendall, după G. N. Lewis și M. Randall, *Thermodynamik*, Spinger-Verlag, Wien, 1927, p. 264.
23. E. J. Cohn, F. F. Heyroth și M. F. Menkin, J. Amer. Chem. Soc., 50, 696 (1928).

Scanned with OKEN Scanner

2

VOLUMETRIA PRIN REACŢII DE NEUTRALIZARE

A. INTRODUCERE

a. Disocierea apei

Apa distilată în condiţii deosebite de puritate, în absenţa aerului (CO_2) şi în vase de platină, conduce curentul electric (se constată experimental), deşi în măsură foarte redusă, datorită prezenţei ionilor H^+ şi OH^- rezultaţi din disociaţia sa:

$$H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^-$$

Se spune că o substanţă este *disprotidă* cînd se disociază în ioni de hidrogen, deci din acest punct de vedere apa este un disprotid. În realitate ionul de hidrogen este asociat cu o moleculă de apă în ionul H_3O^+ numit hidroniu sau hidroxoniu.

Astfel se poate scrie şi reacţia:

$$H^+ + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+$$

Apa poate deci primi şi ioni de hidrogen şi din acest motiv se numeşte *emprotid*. În ansamblu se poate deci scrie:

$$2H_2O \rightleftharpoons H_3O + OH^-$$

Deoarece în soluţie apoasă funcţia acidă este adusă de ionul de hidrogen, respectiv de ionul H_3O^+, iar funcţia bazică de ionul de hidroxil OH^-, se spune despre apă că este un lichid *amfiprotolitic* sau *protolitic*.

Asemănătoare cu apa din acest punct de vedere sînt şi alte lichide, numite protolitice, ca, de exemplu:

$$2C_2H_5OH \rightleftharpoons C_2H_5OH_2^+ + C_2H_5O^-$$

$$2CH_3OH \rightleftharpoons CH_3OH_2^+ + CH_3O^-$$

$$2NH_3 \rightleftharpoons NH_4^+ + NH_2^-$$

$$2CH_3COOH \rightleftharpoons CH_3COOH_2^+ + CH_3COO^-$$

$$2SH_2 \rightleftharpoons SH_3^+ + SH^-$$

$$2HF \rightleftharpoons FH_2^+ + F^-$$

$$2SO_2 \rightleftharpoons SO^{2+} + SO_3^{2-}$$

În stare pură toate aceste lichide conduc curentul electric într-o măsură mai mare sau mai mică, deoarece disociază atît ioni care aduc funcţia acidă, cît şi ioni care aduc funcţia bazică (p. 84, 86).

Scanned with OKEN Scanner

În concluzie, pentru definirea stării protolitice, prezenţa ionilor de hidrogen nu este necesară şi de aceea este mai bine să se numească aceşti dizolvanţi *ionolitici*.

Conductibilitatea electrică a apei este foarte redusă, şi anume pentru 15°C conductivitatea echivalentă este:

$$\Lambda = 6{,}84 \cdot 10^{-7} \text{ ohm} \cdot \text{cm}^2.$$

Dacă se ia în considerare gradul de disociaţie al unui electrolit parţial disociat, atunci pentru:

$$AB \rightleftharpoons A^- + B^+,$$ rezultă:

$$K_c = \frac{[A^-][B^+]}{[AB]}$$ şi deci:

$$[A^-] = \alpha \cdot c = [B^+], \text{ iar } [AB] = c(1 - \alpha)$$

c fiind concentraţia molară.

În acest caz:

$$K_c = \frac{\alpha^2}{1 - \alpha} \cdot c. \qquad \text{(II.1)}$$

Deoarece pentru electroliţi, $\alpha = \frac{\Lambda}{\Lambda_\infty}$, în care Λ este conductivitatea echivalentă la concentraţia de lucru, iar Λ_∞ este conductivitatea echivalentă la diluţie infinită, $\Lambda_\infty = l_+ + l_-$, adică în cazul apei:

$$\Lambda_\infty = l_{H^+} + l_{OH^-}$$

în care l_+ şi l_- sînt mobilităţile ionilor în care se disociază electrolitul la diluţie infinită în ohmi^{-1} · cm^2.

În cazul apei la 15°C, $l_{H^+} = 314{,}5$ şi $l_{OH^-} = 174$, astfel încît

$$\alpha = \frac{6{,}84 \cdot 10^{-7}}{314{,}5 + 174} = 1{,}4 \cdot 10^{-9}.$$

Pentru apă, concentraţia molară la 15°C va fi:

$$c = \frac{1\,000 \cdot d}{18{,}016} = \frac{998{,}595}{18{,}016} = 55{,}43$$

astfel încît:

$$K_{H_2O} = \frac{(1{,}4 \cdot 10^{-9})^2}{1 - 1{,}4 \cdot 10^{-9}} \cdot 55{,}43 = 1{,}09 \cdot 10^{-16} \text{ (la 15°)}.$$

Deoarece reacţia:

$$H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^-$$

este endotermă, rezultă că o dată cu creşterea temperaturii, echilibrul de disociaţie va fi deplasat spre dreapta, respectiv va creşte constanta de

disociaţie. Această dependenţă dintre variaţia temperaturii şi variaţia constantei de disociaţie a apei, ca de altfel a oricărui electrolit slab, este dată de ecuaţia lui van't Hoff:

$$\frac{\mathrm{d} \ln K}{\mathrm{d}T} = \frac{Q}{RT^2} \qquad \text{(II.2)}$$

sau după integrare (considerînd pe Q constant)

$$\ln K = -\frac{Q}{RT} + I, \qquad \text{(II.3)}$$

în care:

I este constanta de integrare;
R — constatnta gazelor (1,987 cal · grd^{-1} · mol^{-1});
T — temperatura absolută.

Q = 13,34 kcal (25°C) este căldura de reacţie (pentru soluţii căldura de reacţie la volum constant este practic egală cu căldura de reacţie la presiune constantă), care este egală cu căldura de neutralizare a unui acid total disociat cu o bază total disociată în soluţie infinit diluată:

$$HCl + NaOH = NaCl + H_2O.$$

Dacă se integrează între două limite de temperatură T_1 şi T_2 ($T_2 > T_1$), atunci (considerînd pe Q constant între limitele de temperatură) se obţine:

$$\ln K_2 - \ln K_1 = \frac{Q}{R}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right),$$

sau

$$\ln \frac{K_2}{K_1} = \frac{Q}{R} \cdot \frac{T_2 - T_1}{T_1 \cdot T_2}, \qquad \text{(II.4)}$$

sau

$$\lg \frac{K_2}{K_1} = 2{,}303 \frac{Q}{R} \cdot \frac{T_2 - T_1}{T_1 \cdot T_2}. \qquad \text{(II.4')}$$

Produsul ionic al apei. Produsul ionic al apei este definit ca produsul dintre concentraţiile la echilibru ale ionilor rezultaţi din disocierea apei, adică:

$$P_{H_2O} = [H^+] \cdot [OH^-].$$

Dacă într-o soluţie apoasă creşte $[OH^-]$, prin adaosul unei baze, echilibrul de disociaţie al apei se deplasează astfel încît produsul $[H^+] \cdot [OH^-] = P_{H_2O}$, pentru temperatura respectivă, rămîne constant, deci $[H^+]$ va scădea.

Dacă creşte $[H]^+$, atunci echilibrul de disociaţie al apei va fi deplasat, respectiv scade $[OH^-]$ astfel încît produsul $[H^+][OH^-] = P_{H_2O}$ rămîne cosntant (la temperatură constantă).

Dacă se ia în considerare constanta de disociație a apei:

$$K_{H_2O} = \frac{[H^+][OH^-]}{[H_2O]}$$

și dacă $[H_2O]$ se consideră practic neschimbată (disociația este neglijabilă), atunci pentru 15°C:

$$[H^+][OH^-] = K_{H_2O}[H_2O] = 1{,}90 \cdot 10^{-16} \cdot 55{,}43 = 0{,}6 \cdot 10^{-14}.$$

Pentru apa distilată, fără nici un adaos de alt electrolit, deci pentru aceste concentrații reduse ale ionilor H^+ și OH^-, concentrațiile acestor ioni vor fi egale cu activitățile. Pentru soluțiile de electroliți și alte substanțe, va trebui să se recurgă la activități, și deci:

$$P_{H_2O} = a_{H^+} \cdot a_{OH^-} = f_{H^+}[H^+] \cdot f_{OH^-}[OH^-] = f_{\pm}^2[H^+][OH^-]$$

de unde:

$$[H^+][OH^-] = \frac{P_{H_2O}}{f_{\pm}^2}.$$

Deoarece pentru apa pură $[H^+] = [OH^-]$, rezultă că:

$$[H^+]^2 = [OH^-]^2 = P_{H_2O}$$

și

$$[H^+] = [OH^-] = \sqrt{P_{H_2O}}.$$

Tabela 14 conține valorile produsului ionic al apei și $\sqrt{P_{H_2O}}$ pentru diferite temperaturi. Din datele acestei tabele, rezultă că produsul ionic al apei crește o dată cu creșterea temperaturii așa cum de altfel era și de așteptat (v. ecuația lui van't Hoff integrată p. 80).

Pentru o anumită temperatură, disociația apei crește o dată cu creșterea tăriei ionice a soluției. Rezultă, așadar, că va crește și interacțiunea dintre apă și substanța dizolvată care, în ceea ce privește apa, are drept consecință o deplasare spre dreapta a echilibrului de discoație:
$H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^-$.

Această deplasare a echilibrului de disociație a apei se explică prin efectul salin secundar, manifestat, așa cum s-a arătat (p. 76), prin creșterea constantei clasice de disociație a acidului slab, respectiv a bazei slabe.

În tabela 15 se arată valoarea $10^7 \cdot \sqrt{P_{H_2O}}$ la 25°C, pentru soluțiile unor săruri neutre [1]. Și ceilalți dizolvanți ionolitici se pot caracteriza de asemenea printr-un produs ionic. De exemplu, pentru alcoolul etilic [2]:

$$P = [C_2H_5OH_2^+][C_2H_5O^-] = 10^{-19{,}1} \quad (25°C).$$

Tabela 14

Produsul ionic al apei la diferite temperaturi

t°C	P_{H_2O}	$\sqrt{P_{H_2O}}$
0	$10^{-14,89} = 0,13 \cdot 10^{-14}$	$10^{-7,44} = 0,36 \cdot 10^{-7}$
5	$10^{-14,68} = 0,21 \cdot 10^{-14}$	$10^{-7,34} = 0,46 \cdot 10^{-7}$
10	$10^{-14,45} = 0,36 \cdot 10^{-14}$	$10^{-7,23} = 0,59 \cdot 10^{-7}$
15	$10^{-14,24} = 0,58 \cdot 10^{-14}$	$10^{-7,12} = 0,76 \cdot 10^{-7}$
16	$10^{-14,10} = 0,63 \cdot 10^{-14}$	$10^{-7,10} = 0,79 \cdot 10^{-7}$
17	$10^{-14,17} = 0,68\ 10^{-14}$	$10^{-7,08} = 0,82 \cdot 10^{-7}$
18	$10^{-14,13} = 0,74 \cdot 10^{-14}$	$10^{-7,07} = 0,86 \cdot 10^{-7}$
19	$10^{-14,10} = 0,79 \cdot 10^{-14}$	$10^{-7,05} = 0,89 \cdot 10^{-7}$
20	$10^{-14,07} = 0,86 \cdot 10^{-14}$	$10^{-7,03} = 0,93 \cdot 10^{-7}$
21	$10^{-14,03} = 0,93 \cdot 10^{-14}$	$10^{-7,02} = 0,96 \cdot 10^{-7}$
22	$10^{-14,00} = 1,00 \cdot 10^{-14}$	$10^{-7,00} = 1,00 \cdot 10^{-7}$
23	$10^{-13,96} = 1,10 \cdot 10^{-14}$	$10^{-6,98} = 1,05 \cdot 10^{-7}$
24	$10^{-13,93} = 1,19 \cdot 10^{-14}$	$10^{-6,96} = 1,09 \cdot 10^{-7}$
25	$10^{-13,90} = 1,27 \cdot 10^{-14}$	$10^{-6,95} = 1,13 \cdot 10^{-7}$
26	$10^{-13,86} = 1,38 \cdot 10^{-14}$	$10^{-6,93} = 1,17\ 10^{-7}$
27	$10^{-13,83} = 1,50 \cdot 10^{-14}$	$10^{-6,92} = 1,20 \cdot 10^{-7}$
28	$10^{-13,79} = 1,62 \cdot 10^{-14}$	$10^{-6,90} = 1,27 \cdot 10^{-7}$
29	$10^{-13,76} = 1,76 \cdot 10^{-14}$	$10^{-6,88} = 1,33 \cdot 10^{-7}$
30	$10^{-13,73} = 1,89 \cdot 10^{-14}$	$10^{-6,86} = 1,37 \cdot 10^{-7}$
31	$10^{-13,69} = 2,04 \cdot 10^{-14}$	$10^{-6,85} = 1,43 \cdot 10^{-7}$
32	$10^{-13,66} = 2,19 \cdot 10^{-14}$	$10^{-6,83} = 1,48 \cdot 10^{-7}$
33	$10^{-13,63} = 2,35 \cdot 10^{-14}$	$10^{-6,82} = 1,53 \cdot 10^{-7}$
34	$10^{-13,60} = 2,51 \cdot 10^{-14}$	$10^{-6,80} = 1,59 \cdot 10^{-7}$
35	$10^{-13,57} = 2,71 \cdot 10^{-14}$	$10^{-6,79} = 1,65 \cdot 10^{-7}$
36	$10^{-13,54} = 2,92 \cdot 10^{-14}$	$10^{-6,77} = 1,71 \cdot 10^{-7}$
37	$10^{-13,51} = 3,13 \cdot 10^{-14}$	$10^{-6,75} = 1,77 \cdot 10^{-7}$
38	$10^{-13,48} = 3,35 \cdot 10^{-14}$	$10^{-6,74} = 1,83 \cdot 10^{-7}$
39	$10^{-13,45} = 3,59 \cdot 10^{-14}$	$10^{-6,72} = 1,89 \cdot 10^{-7}$
40	$10^{-13,42} = 3,80 \cdot 10^{-14}$	$10^{-6,71} = 1,95 \cdot 10^{-7}$
50	$10^{-13,20} = 6,30 \cdot 10^{-14}$	$10^{-6,60} = 2,5 \cdot 10^{-7}$
60	$10^{-12,90} = 12,60 \cdot 10^{-14}$	$10^{-6,45} = 3,6 \cdot 10^{-7}$
70	$10^{-12,68} = 21,00 \cdot 10^{-14}$	$10^{-6,34} = 4,6\ 10^{-7}$
80	$10^{-12,47} = 34,00 \cdot 10^{-14}$	$10^{-6,24} = 5,8 \cdot 10^{-7}$
90	$10^{-12,28} = 52,00 \cdot 10^{-14}$	$10^{-6,14} = 7,2 \cdot 10^{-7}$
100	$10^{-12,13} = 74,00 \cdot 10^{-14}$	$10^{-6,07} = 8,6 \cdot 10^{-7}$
120	$10^{-11,90} = 125,00 \cdot 10^{-14}$	$10^{-5,95} = 11,0 \cdot 10^{-7}$

Scanned with OKEN Scanner

Tabela 15

$10^7 \cdot \sqrt{P_{H_2O}}$ în soluțiile unor săruri, la 25°C

$J=\frac{1}{2}\Sigma c z^2$	LiBr	CsCl	$SrCl_2$	$BaCl_2$		$J=\frac{1}{2}\Sigma c z^2$	LiBr	CsCl	$SrCl_2$	$BaCl_2$	
				I	II					I	II
0,01	—	—	1,12	1,11	1,13	0,70	—	1,346	—	1,58	1,58
0,03	1,19	—	—	—	—	0,80	1,58	—	1,68	—	—
0,04	1,22	—	—	—	—	1,00	1,59	1,320	1,79	1,64	1,64
0,05	1,24	—	1,23	1,26	1,23	1,25	1,60	—	—	—	—
0,06	1,26	—	—	—	—	1,50	1,59	—	1,78	1,72	1,71
0,08	1,29	—	—	—	—	2,00	—	—	1,81	1,75	1,73
0,10	1,32	1,259	1,30	1,32	1,31	2,50	—	—	—	1,74	1,73
0,15	1,37	—	—	—	—	3,00	—	—	1,79	1,69	1,71
0,20	1,41	1,305	1,41	1,40	1,40	3,50	—	—	—	1,64	1,61
0,30	—	—	1,49	—	—	4,00	—	—	1,74	1,60	1,62
0,40	1,51	—	1,55	—	—	5,00	—	—	1,68	—	—
0,50	—	1,350	—	1,56	1,54	6,00	—	—	1,58	—	—
0,60	1,55	—	1,63	—	—	7,00	—	—	1,47	—	—

Pentru alcoolul metilic [2]:

$$P = [CH_3OH_2^+][CH_3O^-] = 10^{-16,7} \ (25°C).$$

Pentru amoniacul lichid [3]:

$$P = [NH_4^+][NH_2^-] = 10^{-29} \ (-50°C).$$

Pentru acidul acetic anhidru [2]:

$$P = [CH_3COOH_2^+][CH_3COO^-] = 10^{-14,5} \ (25°C)$$

Pentru anhidrida acetică [4]:

$$P = [CH_3{-}CO^+][CH_3{-}COO^-] = 10^{-14,52} \ (20°C).$$

Pentru acidul formic anhidru [2]:

$$P = [HCOOH_2^+][HCOO^-] = 10^{-6,2} \ (25°C).$$

Pentru acetonitril [5]:

$$P = [CH_3 - CNH^+][CH_3{-}CN^-] = 10^{-19,5} \ (25°C).$$

Pentru apa grea, reacția de disociere va fi:

$$D_2O \rightleftarrows D^+ + OD^-$$

și produsul ionic va fi [6]:

$$P_{D_2O} = [D^+][OD^-] = 1,60 \cdot 10^{-15} \ (25°C).$$

Scanned with OKEN Scanner

Aşadar, apa grea este mai puţin disociată decît apa obişnuită, şi anume pentru 25°C,

$$\frac{P_{H_2O}}{P_{D_2O}} = \frac{1{,}27 \cdot 10^{-14}}{1{,}60 \cdot 10^{-15}} = 7{,}94.$$

După cum s-a mai spus, pentru apa pură:

$$[H^+] = [OH^-] \text{ şi deci } [H^+]^2 = [OH^-]^2 = P_{H_2O}$$

adică:

$$[H^+] = [OH^-] = \sqrt{P_{H_2O}}.$$

Pentru 22°C, $P_{H_2O} = 10^{-14}$ şi deci $[H^+] = [OH^-] = 10^{-7}$. Rezultă, aşadar, că un litru de apă conţine 10^{-7} ioni-gram de H^+ şi 10^{-7} ioni-gram de OH^-, sau că 10^7 litri conţin un echivalent-gram de H^+ şi de OH^-.

La 100°C, $\sqrt{P_{H_2O}} = 8{,}6 \cdot 10^{-7} = [H^+]$, deci:

$$\frac{(\sqrt{P_{H_2O}})_{100°C}}{(\sqrt{P_{H_2O}})_{22°C}} = \frac{8{,}6 \cdot 10^{-7}}{10^{-7}} = 8{,}6,$$

aşadar la această temperatură concentraţia în ioni de hidrogen a apei este de 8,6 ori mai mare decît la 22°C şi de $\frac{8{,}6 \cdot 10^{-7}}{0{,}36 \cdot 10^{-7}} = 23{,}89$ ori mai mare decît la 0°C. Cu creşterea temperaturii, deci, disociaţia apei creşte apreciabil.

Produs ionic se numeşte în general produsul dintre concentraţiile ionilor dintr-o soluţie a aceluiaşi electrolit şi se notează cu P.

Astfel pentru $HA \rightleftharpoons A^- + H^+$, $P_{HA} = [A^-][H^+]$. În cazul soluţiilor saturate ale precipitatelor, se numeşte produs de solubilitate şi se notează cu S, P_s sau cu L; astfel pentru:

$$AgCl = Ag^+ + Cl^-, \quad S_{AgCl} = [Ag^+][Cl^-]$$

b. Acizi, baze, neutralizare, săruri, amfoliţi

În cele ce urmează se vor lua în considerare numai dizolvanţii asemănători cu apa (amfiprotolitici) şi, deci, în funcţie de proprietăţile acestor dizolvanţi se vor caracteriza şi proprietăţile acizilor, bazelor şi sărurilor.

Într-un dizolvant, ionolitic, se numeşte *acid* orice substanţă care prin dizolvare se disociază, într-un grad mai mare sau mai mic, în ioni şi al cărei ion pozitiv este identic cu ionul rezultat din disociaţia dizolvantului [7].

Deci, în apă, toate substanțele care prin disociație pun în libertate ioni de hidrogen vor fi acizi:

$$HA \rightleftharpoons H^+ + A^-.$$

În alcool și în acizi anhidri (formic, acetic), toate substanțele care prin dizolvare se disociază punînd în libertate ioni de hidrogen vor fi acizi. În amoniac lichid, în care există ionii NH_2^+ și NH_4^-, toate sărurile de amoniu vor fi acizi.

De asemenea, substanțele care în apă sînt acizi, vor fi acizi și în amoniac, deoarece reacționează conform ecuației:

$$NH_3 + HA \rightleftharpoons NH_4^+ + A^-,$$

deci prin disociere rezultă ionul NH_4^+ pe care-l pune în libertate și amoniacul datorită amfiprotolizei:

$$2NH_3 \rightleftharpoons NH_4^+ + NH_2^-.$$

În triclorură de antimoniu, $SbBr_3$ va fi un acid, deoarece se disociază în ioni Sb^{3+} ca și dizolvantul.

În SO_2 lichid, în care se găsesc ioni SO^{2+} și SO_3^{2-}, vor fi acizi $SOCl_2$ (clorura de tionil), $SOBr_2$ (bromura de tionil), C_6H_5NSO (tionil-anilina) etc., deoarece o dată cu dizolvarea lor în acest dizolvant se disociază în ioni SO^{2+}.

În apă sînt acizi tari: $HClO_4$, HCl, HBr, HI, HNO_3, H_2SO_4 (mai ales în treapta întîi), heteropoliacizii și acizii sulfonici. Disociația acestor acizi se poate considera ca fiind o reacție practic totală. Disociația celorlalți acizi este o reacție reversibilă, cu echilibrul mai mult sau mai puțin deplasat spre dreapta

$$HA \rightleftharpoons A^- + H^+.$$

Acizii polivalenți disociază în trepte. Disocierea acidului fosforic se poate reprezenta astfel:

$$H_3PO_4 \rightleftharpoons H^+ + H_2PO_4^-;\ K_1 = \frac{[H_2PO_4^-][H^+]}{[H_3PO_4]} = 7{,}52 \cdot 10^{-3};$$

$$H_2PO_4^- \rightleftharpoons H^+ + HPO_4^{2-};\ K_2 = \frac{[HPO_4^{2-}][H^+]}{[H_2PO_4^-]} = 6{,}23 \cdot 10^{-8};$$

$$HPO_4^{2-} \rightleftharpoons H^+ + PO_4^{3-};\ K_3 = \frac{[PO_4^{3-}][H^+]}{[HPO_4^{2-}]} = 1{,}3 \cdot 10^{-12}.$$

Scanned with OKEN Scanner

În mod cu totul general, disocierea în trepte a unui acid polivalent H_nA se poate reprezenta în mod următor:

$$AH_n \rightleftharpoons AH^-_{n-1} + H^+; \quad K_1 = \frac{[AH^-_{n-1}][H^+]}{[AH_n]};$$

$$AH^-_{n-1} \rightleftharpoons AH^{2-}_{n-2} + H^+; \quad K_2 = \frac{[AH^{2-}_{n-2}][H^+]}{[AH^-_{n-1}]};$$

$$AH^{(n-1)-} \rightleftharpoons A^{n-} + H^+; \quad K_n = \frac{[A^{n-}][H^+]}{[AH^{(n-1)-}]}.$$

Întotdeauna $K_1 > K_2 > \ldots > K_n$. Excepție fac heteropoliacizii, care au o disociație totală pentru toți ionii de hidrogen corespunzători acidului de bază $H_{8-m}[R^mO_4]$.

De asemenea, fac excepție și alți acizi complecși, ca acidul ferocianhidric pentru doi ioni de hidrogen etc., precum și acizii trimetafosfinic, tetrametafosforic și alți acizi polimeri.

Într-un mod mai general Brönsted [8] și Lovry [9] definesc independent de dizolvant acizii ca fiind substanțe capabile să cedeze protoni.

După Lewis [10] acizii sînt substanțe capabile să primească o pereche de electroni (de la o bază). După cum se vede această teorie nu are un „caracter ionic". La timpul său a fost privită cu o oarecare rezervă. Astăzi este unanim acceptată și valorificată pe scară largă atît analitic cît și în alte domenii.

După teoria lui Lewis toți cationii sînt acizi deoarece pot primi de la baze una sau mai multe perechi de electroni de ex: $H^+ + NH_3 = NH_4^+$, $Ag^+ + O=P\langle = \left[Ag \leftarrow O=P\langle\right]^+$; $M^{2+} + nNH_3 = [M(NH_3)_n]^{2+}$ (M = $= Cu^{2+}$, Zn^{2+}, Ni^{2+}, etc); $F_3B + NH_3 = F_3B \leftarrow NH_3$, etc.

După Usanovici [11] se numește *acid* o substanță capabilă să cedeze cationi sau să primească anioni.

După această teorie, deci, sînt acizi nu numai substanțele definite ca mai sus, ci și toți cationii care se pot combina cu OH^-, S^{2-} etc. formînd hidroxizi, sulfuri etc.

În lumina acestei teorii pot funcționa ca acizi și substanțe cu molecule neutre [12] sau anionice [13] care se combină cu OH^-, de ex:

$$[Co(DH)_2NO_2H_2O] + OH^- = [Co(D)(HD)NO_2H_2O]^- + H_2O$$

$$[Co(DH)_2(NO_2)_2]^- + OH^- = [Co(D)(HD)(NO_2)_2]^{2-} + H_2O$$

(HD^- și D^{2-} sînt anionii dimetilglioximei).

Într-un dizolvant ionolitic se numește *bază* orice substanță care prin dizolvare se disociază în ioni, într-un grad mai mare sau mai mic, și al cărei ion negativ este identic cu ionul negativ rezultat prin disociația dizolvantului.

Scanned with OKEN Scanner

În alcool etilic anhidru sînt baze alcoolaţii (KOC_2H_5, $NaOC_2H_5$), precum şi toţi anionii care se pot uni cu ionul H^+.

În acizi anhidri (formic, acetic), amoniacul şi toate aminele, respectiv toate substanţele care rezultă de la amoniac şi au în apă caracter bazic, vor fi de asemenea baze, deoarece:

$$CH_3COOH_2^+ + RNH_2 \rightleftharpoons CH_3COOH + RNH_3^+,$$

sau

$$H^+ + RNH_2 \rightleftharpoons RNH_3^+,$$

sau dacă se consideră solvatarea substanţei:

$$CH_3COOH + RNH_2 \rightleftharpoons CH_3COONH_3 - R$$

şi mai departe

$$CH_3COONH_3 - R \rightleftharpoons R - NH_3^+ + CH_3COO^-.$$

În amoniac lichid, amidurile alcaline KNH_2, $NaNH_2$ etc. vor fi deci baze.

În triclorura de antimoniu, toate clorurile vor fi baze.

În bioxidul de sulf lichid, toţi sulfiţii, precum şi substanţele de tipul R_2SO_3 (R = radical organic), vor fi baze. De asemenea, baze vor fi şi toate substanţele de tipul $R_2S_2O_5$, unde $R = M^+$, NH_4^+ sau un radical organic, deoarece ionul $S_2O_5^{2-}$ se poate uni cu ionul pozitiv SO^{2+} pe care-l disociază dizolvantul sau un acid (în SO_2 lichid) şi va trece deci în SO_2 ($SO^{2+} + S_2O_5^{2-} = 3SO_2$).

De fapt aceasta este o neutralizare (v. mai jos).

În apă, baze tari sînt hidroxizii metalelor alcaline, hidroxozii metalelor alcalino-pămîntoase în treapta întîi şi bazele de tetraalchilamoniu, de tipul $[R_4N]OH$.

Disociaţia celorlalte baze este o reacţie reversibilă cu echilibrul mai mult sau mai puţin deplasat spre dreapta:

$$BOH \rightleftharpoons B^+ + OH^-.$$

Bazele polivalente disociază în trepte:

$$B(OH)_n \rightleftharpoons B(OH)_{n-1}^+ + OH^- ; \quad K_1 = \frac{[B(OH)_{n-1}^+][OH^-]}{[B(OH)_n]};$$

$$B(OH)_{n-1}^+ \rightleftharpoons B(OH)_{n-2}^{2+} + OH^- ; \quad K_2 = \frac{[B(OH)_{n-2}^{2+}][OH^-]}{[B(OH)_{n-1}^+]};$$

$$\vdots$$

$$BOH^{(n-1)+} \rightleftharpoons B^{n+} + OH^- ; \quad K_n = \frac{[B^{n+}][OH^-]}{[B(OH)^{(n-1)+}]}.$$

Întotdeauna $K_1 > K_2 > \ldots > K_n$.

Excepție fac hidroxizii metalelor alcalino-pămîntoase, care în prima treaptă sînt total disociați:

$$M(OH)_2 = MOH^+ + OH^-$$

$$MOH^+ \rightleftharpoons M^{2+} + OH^-$$

$$M^{2+} = Ca^{2+},\ Sr^{2+},\ Ba^{2+},\ Mg^{2+}.$$

Într-un mod de asemenea mai general, Brönsted [8] și Lovry [9] definesc bazele, independent de dizolvant, ca fiind substanțe ce se pot combina cu protonii.

După Lewis [10] bazele sînt substanțe capabile să cedeze o pereche de electroni (unui acid). Astfel H_2O, NH_3, $O{=}P\lessdot$, esterii, eterii, derivații carbonilici, etc. sînt baze.

După Usanovici [11] se numește *bază* o substanță capabilă să cedeze anioni sau să primească cationi.

După această teorie, deci sînt baze nu numai substanțele definite ca mai sus, ci și toți anionii care combinîndu-se cu H^+, M^{n+} etc. formează substanțele de forma H_nA, M_mA_n etc.

În lumina acestei teorii pot funcționa ca baze și molecule neutre [14] sau cationi [15] care se combină cu H^+ de ex.:

$$[Co(DH)_2(DH)X_2] + H^+ = [Co(DH_2)_2X_2]^+,$$

$$[Pt(NH_3)_5OH]^{3+} + H^+ = [Pt(NH_3)_5H_2O]^{4+}$$

Neutralizarea este reacția dintre un acid și o bază, și are loc cu formarea de molecule ale dizolvantului.

În apă deci:

$$HX + BOH = BX + H_2O.$$

În alcool etilic:

$$HX + NaOC_2H_5 = NaX + C_2H_5OH.$$

În amoniac lichid:

$$NH_4Br + KNH_2 = KBr + 2NH_3.$$

În $SbCl_3$:

$$SbBr_3 + 3KCl = 3KBr + SbCl_3.$$

În SO_2 lichid:

$$SOCl_2 + K_2SO_3 = 2KCl + 2SO_2 \text{ sau}$$

$$SOCl_2 + [(CH_3)_4N]_2S_2O_5 = 2[(CH_3)_4N]Cl + 3SO_2.$$

Trebuie să se menționeze că asemenea neutralizări în dizolvanți neapoși au fost urmărite conductometric și fenomenul este întru totul asemănător

unei combinări în soluţie apoasă a unui acid HA cu bază BOH. De exemplu, în bioxid de sulf lichid s-a studiat conductometric neutralizarea [16]:

$$SOCl_2 + [(CH_3)_4N]_2S_2O_5 = 2[(CH_3)_4N]Cl + 3SO_2.$$

Variaţia conductibilităţii electrice arată neutralizarea unui acid slab $SOCl_2$ cu o bază $[(CH_3)_4N]_2S_2O_5$, o dată cu formarea unei sări care în SO_2 lichid este un electrolit de tărie mijlocie.

Pentru acizii şi bazele Lewis reacţia de neutralizare este în fond o reacţie donor-acceptor, de ex.:

$$H^+ + NH_3 = NH_4^+ \quad \text{sau} \quad Ag^+ + O{=}P\begin{matrix}\diagup\\ -\\ \diagdown\end{matrix} = \left[Ag \leftarrow O{=}P\begin{matrix}\diagup\\ -\\ \diagdown\end{matrix}\right]^+,$$

$$BF_3 + NH_3 = F_3B \leftarrow NH_3, \text{ etc.}$$

Dacă considerăm un acid oricare substanţă capabilă să cedeze cationi sau să primească anioni, iar bază orice substanţă capabilă să cedeze anioni sau să primească cationi (Usanovici) atunci reiese că nu este necesară formarea moleculelor solventului într-o reacţie de neutralizare. Într-adevăr în reacţia de neutralizare:

$$FeCl_3 + 3NaOH = Fe(OH_3) + 3NaCl$$

respectiv

$$Fe^{3+} + 3OH^- = Fe(OH)_3$$

nu se formează molecule de dizolvant.

Săruri. O sare este orice substanţă care prin dizolvare într-un dizolvant ionolitic disociază în ioni pozitivi şi negativi, dintre care nici unul nu va fi identic cu al dizolvantului [7]. Dintr-un punct de vedere general o sare se poate defini ca o substanţă care rezultă dintr-o reacţie de neutralizare. Din acest punct de vedere deci, toate combinaţiile care rezultă în reacţiile de neutralizare arătate mai sus sînt săruri.

Din acest punct de vedere o sare rezultată prin neutralizarea unui acid cu o bază Lewis este un compus coordinativ (complex) de ex.: NH_4^+, $\left[Ag \leftarrow O{=}P\begin{matrix}\diagup\\ -\\ \diagdown\end{matrix}\right]^+$, $F_3B \leftarrow NH_3$, etc.

În soluţie apoasă, cele mai multe săruri alcaline sau alcalino-pămîntoase sînt practic total disociate. Se pot denumi deci săruri tari. Multe alte săruri $CdCl_2$, $Pb(NO_3)_2$, $Cu(NO_3)_2$, etc) sînt parţial disociate. Se pot denumi deci săruri slabe. Unele, ca de exemplu $HgCl_2$ sau $Hg(CN)_2$ sînt extrem de puţin disociate (săruri foarte slabe).

Amfoliţii sînt substanţe care se comportă atît ca acizi cît şi ca baze. În soluţii apoase, deci, aceste substanţe pot disocia atît ioni de hidrogen cît şi ioni de hidroxil. În apă vor fi amfoliţi $Zn(OH)_2$, $Al(OH)_3$, $Pb(OH)_2$, aminoacizii etc.

Prin prisma teoriei acizilor şi bazelor a lui Usanovici, toate sărurile al căror anion şi cation corespund unui acid slab, respectiv unei baze slabe (BA), sînt amfoliţi, deoarece pot primi atît ioni pozitivi (H^+, M^{n+} etc.) cît şi ioni negativi (OH^-, S^{2-} etc.).

În mod cu totul general, comportarea unui amfolit ca acid se poate reprezenta prin ecuaţia:

$$HOAH \rightleftharpoons HOA^- + H^+,$$

pentru care

$$K_a = \frac{[HOA^-][H^+]}{[HOAH]}.$$

Comportarea ca bază se poate reprezenta prin reacţia:

$$HOAH \rightleftharpoons HA^+ + OH^-.$$

pentru care

$$K_b = \frac{[HA^+][OH^-]}{[HOAH]}.$$

Disocierea globală a amfolitului se poate reprezenta deci prin reacţia:

$$2HOAH \rightleftharpoons HOA^- + H^+ + HA^+ + OH^-,$$

pentru care se poate scrie:

$$K = \frac{[HOA^-][H^+][HA^+][OH^-]}{[HOAH]^2} = \frac{[HOA^-][HA^+] \cdot P_{H_2O}}{[HOAH]^2} = K_a \cdot K_b. \quad (II.5)$$

Aşadar, constanta globală de disociere a unui amfolit este egală cu produsul constantelor de disociere a sa ca acid şi ca bază.

c. Exponent de hidrogen, pH [17]

Pentru a exprima mai uşor concentraţia în ioni de hidrogen, şi mai ales variaţiile acestei concentraţii, s-a introdus noţiunea de exponent de hidrogen notat cu pH şi definită astfel: exponentul de hidrogen sau pH-ul este logaritmul zecimal cu semn schimbat al concentraţiei ionilor de hidrogen:

$$pH = -\lg [H^+]. \quad (II.6)$$

Mai tîrziu, o dată cu dezvoltarea teoriei soluţiilor bazată pe considerarea interacţiunilor ionice, s-a dat pentru pH şi definiţia:

$$pH = -\lg a_{H^+} = -\lg([H^+] \cdot f_{H^+}) = -\lg [H^+] - \lg f_{H^+}.$$

$[H^+] = 10^{-pH}$

Deoarece coeficientul de activitate al unui anumit ion, în cazul de față al ionului de hidrogen, se poate calcula exact numai dacă se cunosc potențialele de difuziune în pila de concentrație folosită pentru determinarea pH-ului, ceea ce constituie o problemă dificilă, se folosește coeficientul mijlociu de activitate $f_{\pm}$ al electrolitului respectiv care se poate calcula și determina experimental mai ușor. Astfel, pentru pH este valabilă relația:

$$p\mathrm{H} = -\lg([\mathrm{H}^+] \cdot f_{\pm}). \qquad (\mathrm{II}.6')$$

Această din urmă definiție, care ia în considerare activitatea ionilor de hidrogen, și nu concentrația, pleacă mai ales de la faptul că adeseori pH-ul se determină potențiometric cu ajutorul pilei

$$\mathrm{Pt}\,|\mathrm{H_2}|\ \text{soluția de cercetat}\ \Big|\ \begin{matrix}\mathrm{KCl}\\ \text{sol. sat}\end{matrix}\ \Big|\ \text{electrodul de referință}$$

pentru care potențialul este dat de următoarea relație:

$$E = E_0 - \frac{RT}{F}\ln a^+ + \Sigma E' \text{ și mai departe,}$$

$$E = E_0 + \frac{2303 \cdot RT}{F} p\mathrm{H} + \Sigma E'$$

în care $\Sigma E'$ sînt potențialele de difuziune.

Și în acest caz se ivește această dificultate mare pentru determinarea potențialului, și deoarece cu ajutorul altor metode, și anume a celor optice, se măsoară direct concentrația în ioni de hidrogen, este mai potrivit dacă se menține prima definiție a pH-ului ($p\mathrm{H} = -\lg[\mathrm{H}^+]$), care este cea mai simplă și mai puțin arbitrară.

Așadar, dacă:

$[\mathrm{H}^+] = 10^{-3}$ $\qquad$ $p\mathrm{H} = 3$

$[\mathrm{H}^+] = 2 \cdot 10^{-3}$ $\qquad$ $p\mathrm{H} = 3 - \lg 2 = 2{,}70$

$[\mathrm{H}^+] = 8 \cdot 10^{-10}$ $\qquad$ $p\mathrm{H} = 10 - \lg 8 = 9{,}10$

și în general dacă:

$[\mathrm{H}^+] = a \cdot 10^n$ $\qquad$ $p\mathrm{H} = -n - \lg a.$

Cunoscînd pH-ul se poate calcula $[\mathrm{H}^+]$; astfel dacă:

$p\mathrm{H} = 2{,}00$; $\quad [\mathrm{H}^+] = 10^{-2}$

$p\mathrm{H} = 9{,}26$; $\quad [\mathrm{H}^+] = 10^{-9{,}26} = 10^{-(10-0{,}74)} = 10^{0{,}74} \cdot 10^{-10} = 5{,}5 \cdot 10^{-10}.$

Sau dacă:

$$p\mathrm{H} = 9{,}26 = 10 - 0{,}74,$$

$$[\mathrm{H}^+] = \text{antilg}\,(0{,}74 - 10) = \text{antilg}\ 0{,}74 \cdot \text{antilg}\ (-10) = 5{,}5 \cdot 10^{-10}.$$

Scanned with OKEN Scanner

În general dacă:

$$pH = a,\ b;\ [H^+] = \text{antilg}\,(1 - 0,\ b) \cdot 10^{-(a+1)}$$

Dacă se ia în considerare activitatea ionului de hidrogen, atunci exponentul de hidrogen astfel calculat se notează cu p_aH și deci:

$$p_aH = -\lg a_{H^+} = -\lg ([H^+] \cdot f_{H^+})$$

rezultă deci că:

$$p_aH = pH - \lg f_{H^+}.$$

1. **Expinentul de hidroxil, pOH** se definește în mod asemănător cu exponentul de hidrogen și deci:

$$pOH = -\lg [OH^-].$$

Deoarece în soluții apoase totdeauna:

$$[H^+][OH^-] = P_{H_2O}$$

rezultă că:

$$pH + pOH = -\lg P_{H_2O}. \qquad \text{(II.7)}$$

Valorile pe care le poate avea pH-ul unei soluții depind numai de concentrația, respectiv de activitatea ionilor de hidrogen sau de hidroxil din acea soluție. Se cunosc și soluții cu valori negative pentru pH. Astfel dacă într-o soluție $[H^+] = 10$, $pH = -1$; sau dacă $[OH^-] = 10$, $pOH = -1$ și deoarece la 22°C, $P_{H_2O} = 10^{-14}$, rezultă că $pH = 14 - pOH = 15$.

Exponent ionic se numește în general logaritmul zecimal cu semn schimbat al concentrației unui anumit ion; astfel:

$$pAg = -\lg[Ag^+];\ pCu = -\lg[Cu^{2+}] \text{ etc. } \ldots$$

2. **Soluții acide, bazice și neutre.** Dacă într-o soluție oarecare $[H^+] > [OH^-]$, se spune că soluția are o reacție acidă. În acest caz reiese că $[H^+] > \sqrt{P_{H_2O}}$ și deci: $pH < -\lg \sqrt{P_{H_2O}}$.

Dacă $[H^+] < [OH^-]$ se spune că soluția are o reacție alcalină sau bazică. În acest caz $[H^+] < \sqrt{P_{H_2O}}$ și deci $pH > -\lg \sqrt{P_{H_2O}}$.

Dacă într-o soluție $[H^+] = [OH^-]$, soluția va fi neutră, și în acest caz deoarece

$$[H^+] \cdot [OH^-] = P_{H_2O}$$

reiese că:

$$[H^+]^2 = [OH^-]^2 = P_{H_2O}$$

și

$$[H^+] = [OH^-] = \sqrt{P_{H_2O}}.$$

Scanned with OKEN Scanner

Așadar, pentru o soluție neutră:

$$pH = -\lg \sqrt{P_{H_2O}}. \qquad (II.8)$$

Pentru 22°C, $\sqrt{P_{H_2O}} = 10^{-14}$ și deci pentru această temperatură: $pH_{neutru} = 7{,}00$.

Pentru 22°C, soluția va fi acidă dacă $pH < 7{,}00$ și va fi bazică dacă $pH > 7{,}00$.

În tabela 16 se dau valorile pH-ului de neutralitate pentru diferite temperaturi

Tabela 16

Valorile *pH*-ului de neutralitate pentru diferite temperaturi

t °C	pH neutru	t °C	pH neutru	t °C	pH neutru	t °C	pH neutru
0	7,44	21	7,02	30	6,86	39	6,72
5	7,34	22	7,00	31	6,85	40	6,70
10	7,23	23	6,98	32	6,83	50	6,60
15	7,12	24	6,96	33	6,82	60	6,45
16	7,10	25	6,95	34	6,80	70	6,34
17	7,08	26	6,93	35	6,79	80	6,24
18	7,07	27	6,92	36	6,77	90	6,14
19	7,05	28	6,90	37	6,75	100	6,07
20	7,03	29	6,88	38	6,74	120	5,95

Deoarece pentru apa grea la 25°C, $P_{D_2O} = 1{,}60 \cdot 10^{-15}$ [6] rezultă că în soluțiile de apă grea exponentul de deuteriu neutru va fi:

$$pD_{neutru} = -\lg \sqrt{P_{D_2O}} = -\lg \sqrt{1{,}60 \cdot 10^{-15}} = 7{,}40 \text{ (la 25°C)}.$$

d. Calculul concentrației ionilor de hidrogen în soluțiile de acizi, baze și amfoliți

1. Soluții de acizi tari și baze tari. În soluțiile acizilor și bazelor tari, adică total disociate, concentrația de ioni de hidrogen va fi egală cu concentrația echivalentă a acidului sau a bazei. În acest caz

$$[H^+] = [HX] \text{ și } [OH^-] = [BOH]$$

și deci pentru soluțiile acizilor tari:

$$p_aH = -\lg(f_{H^+} \cdot [H^+]).$$

Valoarea pentru f_+ se ia din tabela 10 sau se calculează cu ajutorul formulei:

$$-\lg f_+ = 0{,}505 \cdot \frac{\sqrt{J}}{1 + \sqrt{J}},$$

iar pentru soluţiile bazelor tari:

$$p_aOH = -\lg([OH^-] \cdot f_{OH^-}) \text{ şi } p_aH = -\lg P_{H_2O} - p_aOH.$$

Valoarea pentru f_{OH^-} se ia din tabela 10 sau se calculează cu ajutorul formulei (I.39), adică:

$$-\log f_{OH^-} = 0{,}505 \frac{\sqrt{J}}{1+\sqrt{J}},$$

Pentru o soluţie de HCl, cu $[HCl] = 10^{-2}$,

$$[H^+] = 10^{-2} \text{ şi } pH = 2{,}00;$$

în această soluţie:

$$J = 0{,}01,\ f_+ = 0{,}900,\ \text{deci } a_{H^+} = 9 \cdot 10^{-3},$$

$$\text{şi } p_aH = 2{,}05.$$

Pentru o soluţie de HCl în care $[HCl] = 5 \cdot 10^{-4}$,

$$[H^+] = 5 \cdot 10^{-4} \text{ şi } pH = 3{,}30;$$

în această soluţie:

$$J = 5 \cdot 10^{-4} \text{ şi } f_+ = 0{,}975,$$

deci

$$a_{H^+} = 4{,}88 \cdot 10^{-4} \text{ şi } p_aH = 3{,}31.$$

Pentru o soluţie de NaOH, în care $[NaOH] = 10^{-2}$,

$$[OH^-] = 10^{-2} \text{ şi}$$

$$pOH = 2, \text{ iar } pH = 14 - 2 = 12{,}00 \text{ (la 22°C)};$$

în această soluţie $J = 0{,}01$, $f_- = 0{,}900$, deci $a_{OH^-} = 9 \cdot 10^{-3}$ şi

$$p_aOH = 2{,}05, \text{ iar } p_aH = 14{,}00 - 2{,}05 = 11{,}95.$$

Pentru o soluţie de NaOH în care $[NaOH] = 5 \cdot 10^{-4}$,

$$[OH^-] = 5 \cdot 10^{-4} \text{ şi } pOH = 3{,}30, \text{ iar } pH = 14 - 3{,}30 = 10{,}70;$$

în această soluţie $J = 5 \cdot 10^{-4}$ şi $f_- = 0{,}975$, deci $a_{OH^-} = 4{,}88 \cdot 10^{-4}$ şi $p_aOH = 3{,}31$, iar $p_aH = 14 - 3{,}31 = 10{,}69$.

Rezultă deci, că, pentru soluţiile în care $[H^+] < 10^{-3}$ şi $[OH^-] < 10^{-3}$, pH-ul este practic egal cu p_aH-ul.

2. Soluţii de acizi slabi şi baze slabe. În soluţiile acizilor slabi, adică parţial disociaţi, concentraţia în ioni de hidrogen se calculează plecînd de la constanta clasică de disociaţie, K_a

$$HA \rightleftharpoons A^- + H^+$$

și

$$K_a = \frac{[A^-][H^+]}{[AH]}.$$

Notînd cu c concentrația molară inițială a acidului, rezultă $[AH] = c - [H^+]$, și cum $[A^-] = [H^+]$, se poate scrie:

$$K_a = \frac{[H^+]^2}{c - [H^+]},$$

de unde: $[H^+]^2 + K_a[H^+] - K_a \cdot c = 0$

sau

$$[H^+] = -\frac{K_a}{2} + \sqrt{\frac{K_a^2}{4} + K_a \cdot c}. \qquad (II.9)$$

Semnul se alege astfel ca soluția să aibă o semnificație reală.

Pentru acizi mai puțin disociați, se poate neglija termenul $\frac{K_a^2}{4}$, iar pentru cei foarte slabi ($K_a < 10^{-5}$), se neglijează și termenul $-\frac{K_a}{2}$, deci:

$$[H^+] = \sqrt{K_a \cdot c}. \qquad II.9')$$

Astfel, într-o soluție de acid acetic, $K_a = 1{,}75 \cdot 10^{-5}$, pentru care $c = 10^{-1}m$ $[H^+] = \sqrt{1{,}75 \cdot 10^{-5} \cdot 10^{-1}} = 1{,}32 \cdot 10^{-3}$ și $pH = 2{,}88$. Pentru $[H^+] = 0{,}00132$ și $[CH_3COO^-] = 0{,}00132$ și deci $J = 0{,}00132$, astfel încît: $f_+ = 0{,}961$, iar $a_{H^+} = 1{,}27 \cdot 10^{-3}$ și $p_aH = 2{,}90$.

Deoarece $K_a = \frac{K_a'}{f_+ \cdot f_-}$ (p. 75), după înlocuire în (II.9') se obține:

$$[H^+] = \sqrt{\frac{K_a' \cdot c}{f_+ \cdot f_-}} = \frac{1}{f_\pm}\sqrt{K_a' \cdot c} \text{ și}$$

$$a_{H^+} = f_+[H^+] = \frac{f_+}{f_\pm}\sqrt{K_a' \cdot c} = \sqrt{\frac{f_+}{f_-} K_a' \cdot c}. \qquad (II.9'')$$

Pentru bazele slabe, în mod cu totul identic, se obține:

$$[OH^-] = -\frac{K_b}{2} + \sqrt{\frac{K_b^2}{4} + K_b \cdot c}, \qquad (II.10)$$

sau neglijînd termenii $\frac{K_b^2}{4}$ și $-\frac{K_b}{2}$, se obține:

$$[OH^-] = \sqrt{K_b \cdot c}. \qquad (II.10')$$

Scanned with OKEN Scanner

Astfel pentru o soluție de NH_3, $K_b = 1{,}79 \cdot 10^{-5}$, pentru care

$$c = 10^{-1}m,\ [OH^-] = \sqrt{1{,}79 \cdot 10^{-5} \cdot 10^{-1}} = 1{,}34 \cdot 10^{-3}$$

și

$$pOH = 2{,}87 \text{ și } pH = 14 - 2{,}87 = 11{,}13.$$

Pentru $[OH^-] = 0{,}00134$ și $[NH_4^+] = 0{,}00134$ și deci $J = 0{,}00134$, astfel încît $f_- = 0{,}961$, iar $a_{OH^-} = 1{,}29 \cdot 10^{-3}$, $p_aOH = 2{,}89$ și $p_aH = 14 - 2{,}89 = 11{,}11$.

Rezultă, așadar că în soluțiile acizilor și bazelor slabe, pH-ul este practic egal cu p_aH-ul.

Analog cu soluțiile acizilor slabi se obține și în acest caz

$$a_{OH^-} = \sqrt{\frac{f_-}{f_+} K_b \cdot c.} \qquad (II.10'')$$

3. **Soluții de acizi și baze polivalente.** Deoarece în condiții obișnuite de concentrație, acizii și bazele polivalente se disociază practic numai în prima treaptă, pentru calculul pH-ului în aceste soluții se va lua în considerație numai prima treaptă de disociație K_a, respectiv K_b, astfel încît:

$$[H^+] = -\frac{K_{a_1}}{2} + \sqrt{\frac{K_{a_1}^2}{4} + K_{a_1} \cdot c} \text{ sau } [H^+] = \sqrt{K_{a_1} c} \qquad (II.9')$$

și

$$[OH^-] = -\frac{K_{b_1}}{2} + \sqrt{\frac{K_{b_1}^2}{4} + K_{b_1} \cdot c} \text{ sau } [OH^-] = \sqrt{K_{b_1} \cdot c.} \qquad (II.10')$$

Astfel, în apa distilată care conține CO_2 în proporție de aproximativ 0,3% ceea ce corespunde unei concentrații molare, în H_2CO_3, de $1{,}36 \cdot 10^{-5}$ încît $K_1 = 3{,}72 \cdot 10^{-7}$, rezultă că:

$$[H^+] = \sqrt{3{,}72 \cdot 10^{-7} \cdot 1{,}36 \cdot 10^{-5}} = 2{,}25 \cdot 10^{-6} \text{ și } pH = 5{,}65.$$

4. **Soluții de amfoliți.** Dacă se consideră reacția globală de disociere a unui amfolit:

$$2HOAH \rightleftharpoons HA^+ + OH^- + HOA^- + H^+,$$

precum și reacțiile parțiale de disociere ca acid și ca bază, se poate scrie:

$$K_a = \frac{[H^+][HOA^-]}{[HOAH]},\ K_b = \frac{[OH^-][HA^+]}{[HOAH]},$$

$[H^+] + [HA^+] = [OH^-] + [HOA^-]$ și $[HOAH] + [HOA^-] + [HA^+] = c$.

Deoarece

$$[HOA^-] = \frac{K_a[HOAH]}{[H^+]} \text{ și } [HA^+] = \frac{K_b[HOAH]}{[OH^-]} = \frac{K_b[H^+][HOAH]}{P_{H_2O}}$$

după înlocuire se obţine:

$$[H^+] + \frac{K_b[H^+][HOAH]}{P_{H_2O}} = \frac{P_{H_2O}}{[H^+]} + \frac{K_a[HOAH]}{[H^+]},$$

care se mai poate scrie şi sub forma:

$$[H^+]^2\left(1 + \frac{K_b[HOAH]}{P_{H_2O}}\right) = P_{H_2O} + K_a[HOAH],$$

respectiv:

$$[H^+] = \sqrt{\frac{P_{H_2O} + K_a[HOAH]}{1 + \frac{K_b[HOAH]}{P_{H_2O}}}} \approx \sqrt{\frac{P_{H_2O} + K_a \cdot c}{1 + \frac{K_b}{P_{H_2O}} \cdot c}}. \qquad (II.11)$$

În această expresie se poate lua în primă aproximaţie $[HOAH] = c$, iar cu valoarea $[H^+]$ astfel obţinută se calculează $[HOA^-]$ şi $[HA^+]$, apoi:

$$[HOAH] = c - [HOA^-] - [HA^+].$$

Cu valoarea [HOAH] astfel obţinută se calculează o nouă valoare $[H^+]$, care va fi folosită apoi pentru a calcula din nou $[HOA^-]$ şi $[HA^+]$, care servesc din nou pentru calculul valorii HOAH etc. Se procedează în acest mod pînă cînd valoarea $[H^+]$ nu diferă decît puţin de valoarea $[H^+]$ obţinută anterior.

Să considerăm de exemplu asparagina ($c = 10^{-2}$m) pentru care $K_a = 1{,}41 \cdot 10^{-9}$ şi $K_b = 1{,}41 \cdot 10^{-12}$. Vom avea la 22°C: $[H^+]_1 = 2{,}42 \cdot 10^{-6}$, $pH = 5{,}62$, $[HOA^-] = 5{,}73 \cdot 10^{-6}$ şi $[HA^+] = 3{,}41 \cdot 10^{-6}$, astfel încît $[HOAH] = 9{,}991 \cdot 10^{-3}$, iar $[H^+]_2 = 2{,}41 \cdot 10^{-6}$ şi $pH = 5{,}62$.

e. Calculul concentraţiei ionilor de hidrogen în soluţiile de săruri. Hidroliza

Dacă prin dizolvarea în apă a unei sări rezultă un anion al unui acid parţial disociat, atunci are loc următoarea reacţie cu ionul de hidrogen rezultat din disociaţia apei:

$$A^- + H^+ + OH^- \rightleftharpoons HA + OH^-.$$

Dacă însă cationul sării este al unei baze parţial disociate, atunci are loc următoarea reacţie cu ionul de hidroxil rezultat din disociaţia apei:

$$B^+ + H^+ + OH^- \rightleftharpoons BOH + H^+.$$

Dacă ambii ioni ai sării provin de la un acid, respectiv de la o bază slabă atunci are loc următoarea reacţie cu ionii apei:

$$A^- + B^+ + H^+ + OH^- \rightleftharpoons HA + BOH.$$

Se numeşte *hidroliză* reacţia dintre ionii unei sări şi ionii apei şi în mod schematic această reacţie se poate scrie în modul următor:

$$BA + H_2O \rightleftharpoons HA + BOH.$$

Hidroliza este deci o reacţie reversibilă cu echilibrul mai mult sau mai puţin deplasat spre dreapta, în funcţie de gradul de disociere şi de solubilitatea sau de volatilitatea compuşilor care rezultă. Cu cît produşii de hidroliză sînt mai puţin disociaţi, mai volatili sau mai greu solubili, cu atît hidroliza va fi mai puternică, respectiv gradul de hidroliză va fi mai mare. *Ori de cîte ori există o diferenţă între gradul de disociaţie al acidului* HA *şi al bazei* BOH, *care pot rezulta de pe urma reacţiei de hidroliză, va avea loc o variaţie a concentraţiei ionilor de hidrogen sau de hidroxil, respectiv o variaţie a pH-ului.*

Oricare ar fi variaţia concentraţiei ionilor de hidrogen sau de hidroxil, echilibrul de disociaţie al apei

$$H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^-$$

se va modifica în aşa măsură, încît totdeauna

$$[H^+] \cdot [OH^-] = P_{H_2O}.$$

Din punct de vedere al hidrolizei, toate sărurile se pot împărţi în două categorii: săruri fără hidroliză şi săruri cu hidroliză.

Săruri fără hidroliză sînt acelea care rezultă din neutralizarea unui acid tare cu o bază tare. Chiar dacă în primul moment ar avea loc hidroliza, ulterior acidul tare şi baza tare vor fi total disociaţi şi deci nu are loc nici o variaţie în concentraţia ionilor rezultaţi din disocierea sării, deci nici o variaţie a *p*H-ului.

Săruri cu hidroliză sînt acelea care rezultă cel puţin dintr-un acid sau o bază parţial disociată şi se pot împărţi în trei clase.

1. Săruri ale acizilor slabi cu baze tari. Hidroliza unei sări din această categorie se poate reprezenta în modul următor:

$$\begin{array}{ccccc} NaA & + & H_2O & \rightleftharpoons & HA & + & NaOH \\ & & & & \Downarrow & & \| \\ & & & & H^+ + A^- & & Na^+ + OH^- \end{array}$$

şi deci $[H^+] < [OH^-]$, respectiv soluţia va avea o reacţie alcalină.

Pentru reacţia de hidroliză se poate scrie:

$$K_h = \frac{[HA][NaOH]}{[NaA]} = \text{constanta de hidroliză.}$$

Deoarece $NaOH = Na^+ + OH^-$, se va putea scrie:

$$K_h = \frac{[HA][OH^-]}{[NaA]} = \frac{[HA][OH^-]}{[A^-]}$$

considerînd că sarea NaA este total disociată.

Deoarece acidul HA este parţial disociat:

$$HA \rightleftharpoons A^- + H^+,\ K_a = \frac{[A^-][H^+]}{[HA]} \text{ şi } [HA] = \frac{[A^-][H^+]}{K_a},$$

şi întrucît $[OH^-] = \frac{P_{H_2O}}{[H^+]}$, se obţine:

$$K_h = \frac{[A^-][H^+] \cdot P_{H_2O}}{[A^-][H^+] \cdot K_a}, \text{ astfel încît } K_h = \frac{P_{H_2O}}{K_a}. \qquad (II.12)$$

Pentru că în urma hidrolizei $[HA] = [NaOH] = [OH^-]$ şi considerînd că [NaA] existentă la stabilirea echilibrului nu este sensibil deosebită de concentraţia iniţială a sării, deci $[NaA] = c$, atunci pentru constanta de hidroliză se va putea scrie:

$$K_h = \frac{P_{H_2O}}{K_a} = \frac{[OH^-]^2}{c}, \text{ de unde: } [OH^-]^2 = \frac{P_{H_2O} \cdot c}{K_a},$$

şi întrucît

$$[OH^-] = \frac{P_{H_2O}}{[H^+]}, \text{ rezultă: } \frac{P^2_{H_2O}}{[H^+]^2} = \frac{P_{H_2O} \cdot c}{K_a}$$

de unde:

$$[H^+] = \sqrt{\frac{P_{H_2O} \cdot K_a}{c}}. \qquad (II.13)$$

Pentru a calcula a_{H^+}, se pleacă de la formula:

$$[H^+] = \sqrt{\frac{P_{H_2O} \cdot K_a}{c}}.$$

Deoarece $P_{H_2O} = \frac{P'_{H_2O}}{f_+ f_-}$ (p. 81) şi $K_a = \frac{K'_a}{f_+ f_-}$ (p. 76), după înlocuire:

$$[H^+] = \sqrt{\frac{P'_{H_2O} \cdot K'_a}{f_+^2 \cdot f_-^2 \cdot c}} = \frac{1}{f_+ f_-} \sqrt{\frac{P'_{H_2O} \cdot K'_a}{c}}.$$

Aşadar, $a_{H^+} = f_+ [H^+] = \frac{1}{f_-} \sqrt{\frac{P'_{H_2O} \cdot K'_a}{c}}$. (II.13')

Pentru sărurile puternic hidrolizate ($K_a < 10^{-10}$), nu se mai poate lua $[A^-] \approx c$. În acest caz $[A^-] = c - [OH^-]$, deci:

$$K_h = \frac{P_{H_2O}}{K_a} = \frac{[OH^-]^2}{c - [OH^-]}.$$

Înlocuind pe $[OH^-] = \frac{P_{H_2O}}{[H^+]}$, se obține:

$$[H^+] = \frac{P_{H_2O}}{2c} + \sqrt{\frac{P^2_{H_2O}}{4c^2} + \frac{P_{H_2O} \cdot K_a}{c}}. \qquad (II.14)$$

Întrebuințînd expresia generală a constantei de echilibru în funcție de gradul de disociație (II. 1), gradul de hidroliză α se obține din expresia constantei de hidroliză în funcție de α

$$K_h = \frac{\alpha^2 c}{1 - \alpha} = \frac{P_{H_2O}}{K_a}.$$

Dacă:

$$1 - \alpha \approx 1$$

$$\alpha = \sqrt{\frac{P_{H_2O}}{K_a c}} \qquad (II.15)$$

sau în procente $\beta = 100\alpha = 100\sqrt{\frac{P_{H_2O}}{K_a c}}$.

Dacă nu se poate pune $1 - \alpha \approx 1$, rezultă:

$$\alpha = -\frac{P_{H_2O}}{2c \cdot K_a} + \sqrt{\frac{P^2_{H_2O}}{4c^2 K_a^2} + \frac{P_{H_2O}}{c \cdot K_a}}. \qquad (II.15')$$

Astfel, într-o soluție de CH_3COONa în care $c = 10^{-1}$ m

$$K_a = 1{,}75 \cdot 10^{-5}, \text{ la } 22°C$$

$$[H^+] = \sqrt{\frac{10^{-14} \cdot 1{,}75 \cdot 10^{-5}}{10^{-1}}} = 1{,}32 \cdot 10^{-9},$$

adică $pH = 8{,}88$ și $pOH = 5{,}12$; deoarece în acest caz $J = 0{,}1$,

$$f_+ = 0{,}76 \text{ și } a_{H^+} = 0{,}76 \cdot 1{,}32 \cdot 10^{-9} = 10^{-9}$$

și

$$p_aH = 9{,}00.$$

Gradul de hidroliză va fi:

$$\alpha = \sqrt{\frac{10^{-14}}{1{,}75 \cdot 10^{-5} \cdot 10^{-1}}} = 7{,}55 \cdot 10^{-5}$$

și

$$\beta = 7{,}55 \cdot 10^{-3}\%.$$

Scanned with OKEN Scanner

Pentru 100°C, $P_{H_2O} = 7{,}4 \cdot 10^{-13}$ şi

$$[H^+] = \sqrt{\frac{7{,}4 \cdot 10^{-13} \cdot 1{,}75 \cdot 10^{-5}}{10^{-1}}} = 1{,}14 \cdot 10^{-8},$$

adică:

$$pH = 7{,}96 \text{ şi } a_{H^+} = 0{,}76 \cdot 1{,}14 \cdot 10^{-8} = 8{,}66 \cdot 10^{-9}$$

şi $p_aH = 8{,}06$, iar:

$$pOH = 4{,}17, \quad \alpha = \sqrt{\frac{7{,}4 \cdot 10^{-13}}{1{,}75 \cdot 10^{-5} \cdot 10^{-1}}} = 6{,}50 \cdot 10^{-4}$$

şi

$$\beta = 6{,}65 \cdot 10^{-2}\%.$$

Pentru $c = 10^{-2}m$, la 22°C, $[H^+] = 4{,}18 \cdot 10^{-9}$, $pH = 8{,}38$, $a_{H^+} = 3{,}76 \cdot 10^{-9}$, $p_aH = 8{,}42$, $\beta = 2{,}39 \cdot 10^{-2}\%$.

Rezultă deci, că, o dată cu scăderea concentraţiei sării, pH-ul soluţiei scade, o dată cu creşterea gradului de hidroliză, aşa cum de altfel era prevăzut avînd în vedere că reacţia de hidroliză este reversibilă.

Se vede că o dată cu creşterea temperaturii, hidroliza a crescut aproape de nouă ori

$$\left(\frac{\beta_{100°C}}{\beta_{22°C)}} = \frac{6{,}5 \cdot 10^{-2}}{7{,}55 \cdot 10^{-3}} = 8{,}6\right)$$

aşa cum era şi de aşteptat, dar pH-ul soluţiei a scăzut, deoarece deşi o dată cu creşterea temperaturii de la 22°C la 100°C, $[OH^-]$ a crescut de $\frac{10^{-4{,}17}}{10^{-5{,}12}} = 8{,}91$ ori, produsul ionic al apei a crescut de $\frac{10^{-12{,}13}}{10^{-14}} = 74{,}13$ ori, deci în proporţie cu mult mai mare. Cu alte cuvinte pOH-ul a scăzut numai cu 0,95 (5,12 — 4,17 = 0,95), iar lg P_{H_2O} a scăzut cu 1,87 (14,00 — 12,13 = = 1,87).

Deoarece în general constanta de disociaţie a acizilor creşte puţin cu temperatura, variaţia hidrolizei se va datori aproape numai creşterii disociaţiei apei.

În concluzie, trebuie remarcat că prin ridicarea temperaturii soluţiilor sărurilor cu hidroliză alcalină, pH-ul acestora scade, deşi concentraţia ionilor de OH^- *creşte.*

Modificarea hidrolizei în prezenţa unei baze tari. Dacă în soluţia unei sări cu hidroliză alcalină se adaugă o bază tare, atunci echilibrul va fi deplasat spre stînga şi notînd cu $y = [HA]$ care rezultă din reacţie, precum şi cu b concentraţia de NaOH sau KOH adăugată, deci $[OH^-] = y + b$, se va putea scrie:

$$K_h = \frac{y(y+b)}{c} = \frac{P_{H_2O}}{K_a},$$

de unde:

$$y = -\frac{b}{2} + \sqrt{\frac{b^2}{4} + c\frac{P_{H_2O}}{K_a}} \qquad (II.16)$$

$$pOH = -\lg(y + b) \text{ şi } pH = -\lg P_{H_2O} - pOH.$$

Astfel dacă într-o soluţie de acetat de sodiu, $c = 10^{-1}m$, se adaugă NaOH, astfel încît $b = 10^{-4}m$, rezultă $y = 5{,}5 \cdot 10^{-7}$, deci:

$$[OH^-] = 10^{-4} + 5{,}5 \cdot 10^{-7} = 1{,}0055 \cdot 10^{-4} \text{ şi } pOH = 3{,}998,$$

iar $pH = 10{,}002$.

Rezultă că echilibrul de hidroliză este mult dat înapoi prin prezenţa bazei tari, chiar în concentraţie scăzută ($10^{-4}m$), deoarece de unde în absenţă de NaOH, $y = 7{,}56 \cdot 10^{-6}$, în prezenţă de NaOH pentru $c = 10^{-4}m$, $y = 5{,}5 \cdot 10^{-7}$.

Sărurile cu hidroliză alcalină nu numai că se comportă ca nişte baze, dar sînt în fond chiar baze. Într-adevăr, dacă considerăm disocierea unei baze BOH şi reacţia de hidroliză a unei sări NaA, adică:

$$BOH \rightleftharpoons B^+ + OH^-,$$

respectiv

$$A^- + H_2O \rightleftharpoons HA + OH^-,$$

rezultă că între cele două echilibre nu există nici o deosebire principială în lumina definiţiei acizilor şi bazelor a lui Usanovici. BOH şi A^- sînt baze, iar B^+ şi HA sînt acizi. Din aceste motive, constanta de hidroliză

$$K_h = \frac{[HA][OH^-]}{[A^-]} = \frac{P_{H_2O}}{K_a},$$

are semnificaţia unei constante de disociere a bazei NaA. Trebuie însă menţionat că o dată cu creşterea temperaturii, tăria bazelor NaA creşte apreciabil, deoarece creşte şi produsul ionic al apei. Astfel, considerînd că tăria acidului HA rămîne constantă, se poate scrie:

$$\frac{K_{h(100°C)}}{K_{h(22°C)}} = \frac{\dfrac{(P_{H_2O})_{100°C}}{K_a}}{\dfrac{(P_{H_2O})_{22°C}}{K_a}} = \frac{74 \cdot 10^{-14}}{10^{-14}} = 74.$$

2. **Săruri ale acizilor tari cu baze slabe.** Hidroliza unei sări din această categorie se poate reprezenta în modul următor:

$$BCl + H_2O \rightleftharpoons HCl + BOH$$
$$\downarrow\!\uparrow \quad \downarrow\!\uparrow$$
$$H^+ + Cl^- \quad B^+ + OH^-$$

respectiv soluţia va avea o reacţie acidă.

Pentru reacția de hidroliză se poate scrie:

$$K_h = \frac{[HCl][BOH]}{[BCl]}.$$

Deoarece $HCl = H^+ + Cl^-$.

$$K_h = \frac{[H^+][BOH]}{[BCl]} = \frac{[H^+][BOH]}{[B^+]},$$

considerînd că sarea BCl este total disociată.

Întrucît baza BOH este parțial disociată,

$$BOH \rightleftharpoons B^+ + OH^-$$

$$K_b = \frac{[B^+][OH^-]}{[BOH]} \quad \text{și} \quad [BOH] = \frac{[B^+][OH^-]}{K_b}$$

și pentru că $[H^+] = \frac{P_{H_2O}}{[OH^-]}$ se obține:

$$K_h = \frac{[B^+][OH^-] \cdot P_{H_2O}}{[B^+][OH^-] \cdot K_b}, \text{ astfel încît:}$$

$$K_h = \frac{P_{H_2O}}{K_b}. \tag{II.17}$$

Pentru că în urma hidrolizei: $[BOH] = [HCl] = [H^+]$ și dacă se consideră că $[BCl]$ existentă la stabilirea echilibrului nu este sensibil deosebită de concentrația inițială a sării și se notează $[BCl] = c$, atunci pentru constanta de hidroliză se va putea scrie:

$$K_h = \frac{P_{H_2O}}{K_b} = \frac{[H^+]^2}{c},$$

de unde:

$$[H^+] = \sqrt{\frac{P_{H_2O} \cdot c}{K_b}}, \tag{II.18}$$

$$\text{iar } a_{H^+} = f_+ \sqrt{\frac{P'_{H_2O} \cdot c}{K'_b}}. \tag{II.18'}$$

Pentru sărurile puternic hidrolizate ($K_b < 10^{-10}$), nu se mai poate lua $[B^+] \approx c$. În acest caz $[B^+] = c - [H^+]$, deci:

$$K_h = \frac{P_{H_2O}}{K_b} = \frac{[H^+]^2}{c - [H^+]},$$

de unde se obține:

$$[H^+] = -\frac{P_{H_2O}}{2K_b} + \sqrt{\frac{P^2_{H_2O}}{4K_b^2} + \frac{c \cdot P_{H_2O}}{K_b}}. \qquad (II.19)$$

Pentru calculul gradului de hidroliză α, se folosește relația (II.1), adică:

$$K_h = \frac{\alpha^2}{1-\alpha} \cdot c = \frac{P_{H_2O}}{K_b},$$

de unde dacă:

$$1 - \alpha \approx 1, \quad \alpha = \sqrt{\frac{P_{H_2O}}{K_b \cdot c}}. \qquad (II.20)$$

Dacă nu se poate pune $1 - \alpha \approx 1$, rezultă:

$$\alpha = -\frac{P_{H_2O}}{2cK_b} + \sqrt{\frac{P^2_{H_2O}}{4c^2 \cdot K_b^2} + \frac{P_{H_2O}}{c \cdot K_b}}. \qquad (II.20')$$

Astfel, într-o soluție de NH_4Cl, în care $c = 10^{-1}m$, $K_b = 1{,}79 \cdot 10^{-5}$, la 22°C:

$$[H^+] = \sqrt{\frac{10^{-14} \cdot 10^{-1}}{1{,}79 \cdot 10^{-5}}} = 7{,}47 \cdot 10^{-6} \text{ și } pH = 5{,}13;$$

pentru că în acest caz:

$J = 0{,}1$, $f = 0{,}76$ și $a_{H^+} = 0{,}76 \cdot 7{,}47 \cdot 10^{-6} = 5{,}68 \cdot 10^{-6}$ și $p_aH = 5{,}25$.

Gradul de hidroliză va fi:

$$\alpha = \sqrt{\frac{10^{-14}}{1{,}79 \cdot 10^{-5} \cdot 10^{-1}}} = 7{,}47 \cdot 10^{-5}$$

și

$$\beta = 7{,}47 \cdot 10^{-3}\%.$$

Pentru 100°C, $P_{H_2O} = 7{,}4 \cdot 10^{-13}$ și

$$[H^+] = \sqrt{\frac{7{,}4 \cdot 10^{-13} \cdot 10^{-1}}{1{,}79 \cdot 10^{-5}}} = 6{,}43 \cdot 10^{-5}$$

și $pH = 4{,}19$; $a_{H^+} = 0{,}76 \cdot 6{,}43 \cdot 10^{-5} = 4{,}89 \cdot 10^{-5}$ și $p_aH = 4{,}31$.

Gradul de hidroliză va fi:

$$\alpha = \sqrt{\frac{7{,}4 \cdot 10^{-13}}{1{,}79 \cdot 10^{-5} \cdot 10^{-1}}} = 6{,}43 \cdot 10^{-4} \text{ și } \beta = 6{,}43 \cdot 10^{-2}\%.$$

Scanned with OKEN Scanner

Așadar, hidroliza a crescut de la 22°C la 100°C, aproape de nouă ori $\left(\frac{6{,}43 \cdot 10^{-2}}{7{,}47 \cdot 10^{-3}} = 8{,}6\right)$, o dată cu scăderea *p*H-ului.

Deoarece în general constanta de disociație a bazelor crește numai puțin cu temperatura, variația hidrolizei se datorește mai ales creșterii disociației apei.

Pentru $c = 10^{-2}m$, la 22°C, $[H^+] = 2{,}36 \cdot 10^{-6}$, $pH = 5{,}63$; $a_{H^+} = 2{,}12 \cdot 10^{-6}$; $p_aH = 5{,}67$; $\beta = 2{,}36 \cdot 10^{-2}\%$.

Așadar, o dată cu scăderea concentrației, *p*H-ul soluției a crescut din cauza creșterii gradului de hidroliză, așa după cum era de așteptat, avînd în vedere că reacția este reversibilă.

În concluzie, trebuie remarcat că prin ridicarea temperaturii soluțiilor sărurilor cu hidroliză acidă, pH-ul acestora scade o dată cu creșterea concentrației ionilor H^+.

Modificarea echilibrului de hidroliză în prezența unui acid tare. Dacă în soluția unei sări cu hidroliză acidă se adaugă un acid tare, atunci gradul de hidroliză scade și notînd $y = [BOH]$ care rezultă din reacție, și cu a concentrația de acid tare adăugat, se va putea scrie:

$$K_h = \frac{y(y+a)}{c} = \frac{P_{H_2O}}{K_b}, \text{ de unde: } y = -\frac{a}{2} + \sqrt{\frac{a^2}{4} + c\frac{P_{H_2O}}{K_b}} \qquad \text{(II.21)}$$

$$[H^+] = y + a \text{ și } pH = -\lg(y + a).$$

Astfel dacă într-o soluție de clorură de amoniu, $c = 10^{-1}m$, se adaugă HCl astfel încît $a = 10^{-4}\ m$, $y = 5{,}5 \cdot 10^{-7}$, deci:

$$[H^+] = 10^{-4} + 5{,}5 \cdot 10^{-7} = 1{,}0055 \cdot 10^{-5} \text{ și } pH = 3{,}99.$$

Rezultă că echilibrul de hidroliză este mult dat înapoi prin prezența acidului tare chiar în concentrații scăzute ($10^{-4}\ m$), deoarece, de unde în absență de HCl, $y = 7{,}55 \cdot 10^{-6}$, în prezență de HCl, pentru $c = 10^{-4}\ m$, $y = 5{,}5 \cdot 10^{-7}$.

Sărurile cu hidroliză acidă nu numai că se comportă ca niște acizi, dar sînt în fond chiar acizi. Într-adevăr, dacă considerăm disocierea unui acid HA și reacția de hidroliză a unei sări BX, adică:

$$HA \rightleftharpoons A^- + H^+,$$

respectiv

$$B^+ + H_2O \rightleftharpoons BOH + H^+,$$

rezultă că între cele două echilibre nu există nici o deosebire principială în lumina definiției acizilor și bazelor a lui Usanovici. Și în acest caz HA

și B^+ sînt acizi, iar A^- și BOH sînt baze. Din aceste motive, constanta de hidroliză

$$K_h = \frac{[BOH][H^+]}{[B^+]} = \frac{P_{H_2O}}{K_b}$$

are semnificația unei constante de disociere a acidului BX. Trebuie însă menționat și în acest caz că tăria acidului BX crește apreciabil o dată cu creșterea temperaturii. Considerînd că tăria bazei BOH rămîne constantă, se poate scrie:

$$\frac{K_{h(100°C)}}{K_{h(22°C)}} = \frac{74 \cdot 10^{-14}}{10^{-14}} = 74.$$

3. **Săruri ale acizilor slabi cu baze slabe.** Hidroliza unei sări din această categorie se poate reprezenta în modul următor:

$$(B^+ + A^-) + 2H_2O \rightleftharpoons BOH + H^+ + HA + OH^-,$$

pentru care se poate scrie:

$$K_h = \frac{[BOH][HA][H^+][OH^-]}{[B^+][A^-]} = \frac{[BOH][HA] \cdot P_{H_2O}}{[B^+][A^-]}.$$

Considerînd cele două reacții parțiale de hidroliză,

$$B^+ + H_2O \rightleftharpoons BOH + H^+,$$

pentru care

$$K_h' = \frac{[BOH][H^+]}{[B^+]} = \frac{P_{H_2O}}{K_b},$$

și

$$A^- + H_2O \rightleftharpoons HA + OH^-,$$

pentru care

$$K_h'' = \frac{[HA][OH^-]}{[A^-]} = \frac{P_{H_2O}}{K_a},$$

constanta generală de hidroliză va fi:

$$\frac{P^2_{H_2O}}{K_a \cdot K_b} = \frac{[BOH][HA] \cdot P_{H_2O}}{[B^+][A^-]} = K_h' \cdot K_h'', \qquad (II.22)$$

astfel încît

$$\frac{[BOH][HA]}{[B^+][A^-]} = \frac{P_{H_2O}}{K_a \cdot K_b} = K_h, \qquad (II.22')$$

formulă care reprezintă deci constanta de echilibru a reacției:

$$(B^+ + A^-) + H_2O \rightleftharpoons BOH + HA.$$

Din reacția de hidroliză reiese că [HA] = [BOH] și considerînd pe de o parte sarea total disociată, adică $[A^-] = [B^+] = [BA]$, iar pe de altă parte că la stabilirea echilibrului [BA] existentă nu este sensibil deosebită de concentrația inițială a sării, deci:

$$[BA] = c = [A^-] = [B^+],$$

după înlocuire în formula (II.22') se obține:

$$\frac{[HA]^2}{c^2} = \frac{[BOH]^2}{c^2} = \frac{P_{H_2O}}{K_a \cdot K_b}, \text{ și de aici}$$

$$[HA] = [BOH] = c\sqrt{\frac{P_{H_2O}}{K_a \cdot K_b}}.$$

Din constanta de disociație a acidului HA, $K_a = \frac{[A^-][H^+]}{[HA]}$ se obține:

$$[H^+] = \frac{K_a}{[A^-]} \cdot [HA],$$

și înlocuind pe [HA] cu valoarea din formula de mai sus și întrucît $[A^-] = c$, rezultă

$$[H^+] = \frac{K_a}{c} \cdot c\sqrt{\frac{P_{H_2O}}{K_a \cdot K_b}} = \sqrt{\frac{P_{H_2O} \cdot K_a}{K_b}} \qquad \text{(II.23)}$$

$$\text{iar: } a_{H^+} = f_+\sqrt{\frac{P_{H_2O} \cdot K_a}{K_b}}. \qquad \text{(II.23')}$$

sau:

$$a_{H^+} = \sqrt{\frac{f_+}{f_-} \cdot \frac{P'_{H_2O} \cdot K'_a}{K'_b}} \qquad \text{(II.23'')}$$

Se observă că $[H^+]$ în aceste soluții nu depinde de concentrația sării; cu toate că la stabilirea acestor ecuații s-au făcut anumite simplificări, ele se folosesc în mod satisfăcător în practică. Pentru cazul cînd $K_a > K_b$, $[H^+] > \sqrt{P_{H_2O}}$, deci soluția va avea un caracter acid, iar dacă $K_a < K_b$, $[H^+] < \sqrt{P_{H_2O}}$, deci soluția va avea un caracter alcalin.

Pentru $K_a = 10K_b$, $[H^+] = 10^{-6,5}$ și $pH = 6,5$ iar
pentru $K_b = 10K_a$, $[H^+] = 10^{-7,5}$ și $pH = 7,5$.

Pentru calculul gradului de hidroliză în reacția de hidroliză reprezentată și sub forma:

$$A^- + B^+ + H_2O \rightleftharpoons HA + BOH,$$

se întrebuințează formula (II.22').

Întrucît $[HA] = \alpha \cdot c = [BOH]$ şi în consecinţă $[A^-] = [B^+] = c(1-\alpha)$, după înlocuire se obţine:

$$\frac{\alpha^2 \cdot c^2}{(1-\alpha)^2 \cdot c^2} = \frac{P_{H_2O}}{K_a \cdot K_b}, \text{ deci } \frac{\alpha}{1-\alpha} = \sqrt{\frac{P_{H_2O}}{K_a \cdot K_b}}.$$

Neglijînd pe α faţă de 1, pentru cazul unei hidrolize relativ slabe:

$$\alpha = \sqrt{\frac{P_{H_2O}}{K_a \cdot K_b}}. \qquad \text{(II.24)}$$

Dacă nu se poate neglija valoarea lui α faţă de unitate, rezultă

$$\alpha = \frac{\sqrt{\frac{P_{H_2O}}{K_a \cdot K_b}}}{1 + \sqrt{\frac{P_{H_2O}}{K_a \cdot K_b}}}. \qquad \text{(II.24')}$$

Astfel într-o soluţie de CH_3COONH_4 ($K_a = 1{,}75 \cdot 10^{-5}$, $K_b = 1{,}79 \cdot 10^{-5}$), în care $c = 10^{-1}$ *m*, la 22°C

$$[H^+] = \sqrt{\frac{10^{-14} \cdot 1{,}75 \cdot 10^{-5}}{1{,}79 \cdot 10^{-5}}} = 10^{-7} \text{ şi } pH = 7.$$

În aceste condiţii $J = 0{,}1$ şi $f_+ = 0{,}76$, iar $a_{H^+} = 7{,}6 \cdot 10^{-8}$, iar $p_aH = 7{,}12$.

Gradul de hidroliză va fi:

$$\alpha = \sqrt{\frac{10^{-14}}{1{,}75 \cdot 10^{-5} \cdot 1{,}79 \cdot 10^{-5}}} = 5{,}65 \cdot 10^{-3}, \text{ iar}$$

$$\beta = 5{,}65 \cdot 10^{-1}\%.$$

Folosind formula corectă:

$$\alpha = \frac{5{,}65 \cdot 10^{-3}}{1 + 5{,}65 \cdot 10^{-3}} = 5{,}62 \cdot 10^{-3}, \text{ iar}$$

$\beta = 5{,}62 \cdot 10^{-1}$ %, deci practic aceeaşi valoare.

Dacă $K_a = 10^{-7}$ şi $K_b = 10^{-7}$, $\alpha = \sqrt{\frac{10^{-14}}{10^{-14}}} = 1$ şi $\beta = 100\%$.

Rezultă deci că nu se poate lua $\alpha \approx 1$ şi folosind formula corectă, rezultă:

$$\alpha = \frac{1}{1+1} = 0{,}5 \text{ şi } \beta = 50\%.$$

Pentru 100°C, $P_{H_2O} = 7{,}4 \cdot 10^{-13}$, deci $[H^+] = \sqrt{\frac{7{,}4 \cdot 10^{-13} \cdot 1{,}75 \cdot 10^{-5}}{1{,}79 \cdot 10^{-5}}} = 8{,}60 \cdot 10^{-7}$ şi $pH = 6{,}07$; $a_{H^+} = 0{,}76 \cdot 8{,}60 \cdot 10^{-7} = 6{,}54 \cdot 10^{-7}$ şi $p_aH = 6{,}18$.

Scanned with OKEN Scanner

Gradul de hidroliză va fi: $\alpha = \sqrt{\frac{7{,}4 \cdot 10^{-13}}{1{,}75 \cdot 10^{-5} \cdot 1{,}79 \cdot 10^{-5}}} = 4{,}86 \cdot 10^{-2}$, iar $\beta = 4{,}86\%$, sau $\alpha = \frac{4{,}86 \cdot 10^{-2}}{1 + 4{,}86 \cdot 10^{-2}} = 4{,}60 \cdot 10^{-2}$ şi $\beta = 4{,}6\%$.

Aşadar o dată cu creşterea temperaturii, hidroliza a crescut cu mai bine de opt ori $\left(\frac{4{,}86}{0{,}562} = 8{,}6\right)$, o dată cu scăderea *p*H-ului.

Modificarea echilibrului de hidroliză în prezenţa unui acid slab sau a unei baze slabe. Dacă în soluţia unei sări rezultate din neutralizarea unui acid slab cu o bază slabă se adaugă acid slab sau bază slabă, hidroliza va fi împiedicată. Notînd cu a şi cu b concentraţia acidului slab, respectiv a bazei slabe adăugate şi cu x concentraţia acidului HA corespunzător hidrolizei, se poate scrie:

$$K_h = \frac{x(a+x)}{c^2} = \frac{P_{H_2O}}{K_a \cdot K_b}, \text{ de unde } x = -\frac{a}{2} + \sqrt{\frac{a^2}{4} + \frac{P_{H_2O} \cdot c^2}{K_a \cdot K_b}} \text{ şi } [HA] = x + a.$$

Pentru a calcula $[H^+]$ se întrebuinţează constanta de disociaţie a acidului:

$$HA \rightleftharpoons A^- + H^+ \text{ şi } K_a = \frac{[A^-][H^+]}{[HA]}$$

şi deoarece $[A^-] = c$, se va putea scrie:

$$[H^+] = K_a \frac{[HA]}{c} = K_a \frac{(x+a)}{c}.$$

Deoarece în mod asemănător:

$$K_h = \frac{x(b+x)}{c^2} = \frac{P_{H_2O}}{K_a \cdot K_b},$$

unde $[BOH] = x + b$, rezultă:

$$x = -\frac{b}{2} + \sqrt{\frac{b^2}{4} + \frac{P_{H_2O} \cdot c^2}{K_a \cdot K_b}} \qquad \text{(II.25)}$$

$$\text{şi } [OH^-] = K_b \frac{[BOH]}{c} = K_b \frac{(x+b)}{c}.$$

Astfel dacă într-o soluţie de acetat de amoniu, $c = 10^{-1}\ m$, se adaugă CH_3COOH astfel încît $a = 10^{-3}\ m$, $x = 2{,}54 \cdot 10^{-4}$, iar $x + a = 1{,}254 \cdot 10^{-3}$ şi $[H^+] = 2{,}19 \cdot 10^{-7}$, *p*H = 6,66.

Dacă se adaugă NH_4OH pînă cînd $b = 10^{-3}\ m$, atunci $x = 2{,}54 \cdot 10^{-4}$, iar $x + b = 1{,}254 \cdot 10^{-3}$, şi $[OH^-] = K_b \frac{(x+b)}{c} = 1{,}79 \cdot 10^{-5} \cdot \frac{1{,}254 \cdot 10^{-3}}{10^{-1}} = 2{,}25 \cdot 10^{-7}$, *p*OH = 6,65 şi *p*H = 7,35.

Deoarece anionii sînt acizi, iar cationii sînt baze, o sare al cărui anion corespunde unui acid slab HA, iar cationul corespunde unei baze slabe BOH, se comportă ca un amfolit şi este în fond un amfolit, în lumina teoriei acizilor şi bazelor a lui Usanovici. O asemenea sare este purtătoare atît a funcţiei acide cît şi a funcţiei bazice.

Dacă se compară formula (II.22) cu formula (II.5), reiese cît se poate de clar comportarea identică a unui amfolit cu o sare de forma BA, a cărei constantă de hidroliză are aceeaşi semnificaţie cu constanta globală de disociaţie a unui amfolit.

f. Hidroliza sărurilor acizilor şi bazelor polivalente

Hidroliza sărurilor acizilor şi bazelor polivalente are loc în trepte, astfel încît se poate reprezenta prin:

$$MX_n + H_2O \rightleftharpoons MX_{n-1}OH + HX$$
$$MX_{n-1}OH + H_2O \rightleftharpoons MX_{n-2}(OH)_2 + HX$$
$$\vdots$$
$$MX(OH)_{n-1} + H_2O \rightleftharpoons M(OH)_n + HX.$$

De exemplu:

$$AlCl_3 + H_2O \rightleftharpoons AlCl_2OH + HCl$$
$$AlCl_2OH + H_2O \rightleftharpoons AlCl(OH)_2 + HCl.$$
$$AlCl(OH)_2 + H_2O \rightleftharpoons Al(OH)_3 + HCl.$$

Pentru sărurile alcaline ale acizilor polivalenţi hidroliza are loc astfel:

$$Na_nA + H_2O \rightleftharpoons Na_{n-1}HA + NaOH$$
$$Na_{n-1}HA + H_2O \rightleftharpoons Na_{n-2}H_2A + NaOH$$
$$\vdots$$
$$NaH_{n-1}A + H_2O \rightleftharpoons H_nA + NaOH.$$

De exemplu:

$$Na_3PO_4 + H_2O \rightleftharpoons Na_2HPO_4 + NaOH$$
$$Na_2HPO_4 + H_2O \rightleftharpoons NaH_2PO_4 + NaOH$$
$$NaH_2PO_4 + H_2O \rightleftharpoons H_3PO_4 + NaOH.$$

1. Hidroliza sărurilor acide. Se consideră hidroliza sării NaHA:

$$NaHA + H_2O \rightleftharpoons H_2A + NaOH,$$

Scanned with OKEN Scanner

pentru care:

$$K_h = \frac{[H_2A][NaOH]}{[NaHA]} = \frac{[H_2A][OH^-]}{[NaHA]}.$$

Luînd în considerare disociația în prima treaptă a acidului H_2A, adică:

$$H_2A \rightleftharpoons H^+ + HA^-, \text{ pentru care } K_1 = \frac{[H^+][HA^-]}{[H_2A]},$$

și cum $[NaOH] = [OH^-]$, precum și $[NaHA] = [HA^-]$, după înlocuire în formula constantei de hidroliză se obține:

$$K_h = \frac{[H_2A][NaOH]}{[NaHA]} = \frac{[H_2A][OH^-]}{[HA^-]} = \frac{[H^+][OH^-][HA^-]}{K_1[HA^-]} = \frac{P_{H_2O}}{K_1}.$$

În soluția sării NaHA, ionii HA^- vor disocia (dismutație acido-bazică) după reacția: $HA^- \rightleftharpoons H^+ + A^{2-}$, și cum o parte a ionilor H^+ va fi consumată în reacția: $H^+ + HA^- \rightleftharpoons H_2A$, rezultă că $[H^+] \neq [A^{2-}]$ și deci $[A^{2-}] = [H^+] + [H_2A]$.

Dacă se consideră acum din nou expresia constantei de hidroliză: $K_h = \frac{[H_2A][OH^-]}{[HA^-]}$ și înlocuind pe $[H_2A]$ cu valoarea sa obținută din $K_1 = \frac{[H^+][HA^-]}{[H_2A]}$, precum și pe $[HA^-]$ cu valoarea obținută din $K_2 = \frac{[H^+][A^{2-}]}{[HA^-]}$ și înlocuind totodată pe $[A^{2-}]$ cu $[H^+] + [H_2A]$, precum și dacă se ia $[HA^-] = c$, se obține:

$$\frac{P_{H_2O}}{K_1} = \frac{\frac{[H^+][OH^-] \cdot c}{K_1}}{\frac{[H^+]([H^+] + [H_2A])}{K_2}} = \frac{P_{H_2O} \cdot c \cdot K_2}{K_1[H^+]^2 + K_1[H^+][H_2A]},$$

de unde:

$$K_2 \cdot c = [H^+]^2 + [H^+][H_2A] = \frac{K_1[H^+]^2 + [H^+]^2 \cdot c}{K_1} = \frac{[H^+]^2(K_1 + c)}{K_1},$$

adică

$$[H^+] = \sqrt{\frac{K_1 \cdot K_2 \cdot c}{K_1 + c}}.$$

Dacă $K_1 \ll c$, atunci formula devine:

$$[H^+] = \sqrt{K_1 \cdot K_2}. \qquad \text{(II.26)}$$

Scanned with OKEN Scanner

Pentru sarea acidă de tipul Na_2HA, la concentraţii nu prea mici, hidroliza are loc practic numai în prima treaptă, deci:

$$Na_2HA + H_2O \rightleftharpoons NaH_2A + NaOH.$$

Pentru o asemenea sare, în mod analog se poate demonstra că:

$$[H^+] = \sqrt{\frac{K_2 \cdot K_3 \cdot c}{K_2 + c}}$$

sau neglijînd pe K_2 faţă de c se obţine pentru prima treaptă de hidroliză

$$[H^+] = \sqrt{K_2 \cdot K_3}.$$

Astfel, într-o soluţie de $NaHCO_3$, în care $c = 10^{-1}$ m;

$$K_1 = 3{,}72 \cdot 10^{-7},\ K_2 = 5{,}73 \cdot 10^{-11},$$

$$[H^+] = \sqrt{3{,}72 \cdot 10^{-7} \cdot 5{,}73 \cdot 10^{-11}} = 4{,}62 \cdot 10^{-9},\ pH = 8{,}34.$$

Într-o soluţie de Na_2HPO_4, în care $c = 10^{-1}$ m, $K_1 = 7{,}52 \cdot 10^{-3}$, $K_2 = 6{,}23 \cdot 10^{-8}$, $K_3 = 1{,}3 \cdot 10^{-12}$,

$$[H^+] = \sqrt{6{,}23 \cdot 10^{-8} \cdot 1{,}3 \cdot 10^{-12}} = 2{,}85 \cdot 10^{-10},\ pH = 9{,}55.$$

Pentru a calcula gradul de hidroliză α, se exprimă şi în acest caz constanta de hidroliză în funcţie de α, adică:

$$K_h = \frac{\alpha^2 c}{1 - \alpha} = \frac{P_{H_2O}}{K_1}.$$

Dacă:

$$1 - \alpha \approx 1,$$

se obţine:

$$\alpha = \sqrt{\frac{P_{H_2O}}{c \cdot K_1}}. \qquad \text{(II.27)}$$

Astfel, în cazul de mai sus al soluţiei de bicarbonat de sodiu, la 22°C,

$$\alpha = \sqrt{\frac{10^{-14}}{10^{-1} \cdot 3{,}72 \cdot 10^{-7}}} = 5{,}19 \cdot 10^{-4} \text{ şi } \beta = 5{,}19 \cdot 10^{-2}\ \%.$$

Sărurile alcaline ale acizilor polivalenţi de forma $Na_{n-p}H_pA$ nu numai că se comportă ca baze polivalente, dar sînt în fond chiar baze polivalente, ale căror constante de disociere sînt tocmai constantele corespunzătoare de hidroliză (p. 102).

2. **Hidroliza sărurilor neutre alcaline ale acizilor polivalenți.** Să considerăm acum hidroliza în prima treaptă a sării alcaline Na_nA:

$$Na_nA + H_2O \rightleftharpoons Na_{n-1}HA + NaOH.$$

În treapta a doua, hidroliza:

$$Na_{n-1}HA + H_2O \rightleftharpoons Na_{n-2}H_2A + NaOH$$

va fi practic total împiedicată de NaOH rezultat în prima treaptă, astfel încît în ultima treaptă de hidroliză sarea Na_nA se va comporta ca o sare NaA și deci, de exemplu, pentru sarea Na_2A:

$$K_h = \frac{[HA^-][OH^-]}{[A^{2-}]} = \frac{P_{H_2O}}{K_2} \quad \text{și} \quad [H^+] = \sqrt{\frac{P_{H_2O} \cdot K_2}{c}}$$

iar pentru sarea Na_nA:

$$K_h = \frac{[HA^{2-}][OH^-]}{[A^{n-}]} = \frac{P_{H_2O}}{K_2} \quad \text{și} \quad [H^+] = \sqrt{\frac{P_{H_2O} \cdot K_2}{c}}$$

și în general pentru sarea Na_nA:

$$K_h = \frac{[HA^{(n-1)-}][OH^-]}{[A^{n-}]} = \frac{P_{H_2O}}{K_n} \quad \text{și} \quad [H^+] = \sqrt{\frac{P_{H_2O} \cdot K_n}{c}} \qquad \text{(II.28)}$$

Dacă $K_n < 10^{-10}$, după (II.14) se obține:

$$[H^+] = \frac{P_{H_2O}}{2c} + \sqrt{\frac{P^2_{H_2O}}{4c^2} + \frac{P_{H_2O} \cdot K_n}{c}}. \qquad \text{(II.28')}$$

Așadar, o sare Na_nA se comportă din punctul de vedere al hidrolizei ca o sare NaA, respectiv ca o bază a cărei primă constantă de disociere este

$$K_{h_1} = \frac{[HA^{(n-1)-}][OH^-]}{[A^{n-}]} = \frac{P_{H_2O}}{K_n},$$

iar următoarele constante de disociere sînt egale cu următoarele constante de hidroliză:

$$K_{h_2} = \frac{P_{H_2O}}{K_{n-1}}, \ \ldots, \ K_{h_n} = \frac{P_{H_2O}}{K_1}.$$

Gradul de hidroliză α se va calcula la fel și pentru sărurile alcaline ale acizilor monovalenți, luînd în loc de K_a, K_n, adică ultima treaptă de disociație a acidului polivalent.

Scanned with OKEN Scanner

Astfel, într-o soluție de Na_2CO_3, la 22°C, pentru $c = 10^{-1}\ m$ și $K_2 = 5{,}73 \cdot 10^{-11}$:

$$[H^+] = \sqrt{\frac{10^{-14} \cdot 5{,}73 \cdot 10^{-11}}{10^{-1}}} = 2{,}39 \cdot 10^{-12},\ pH = 11{,}62,$$

$$\alpha = \sqrt{\frac{P_{H_2O}}{c \cdot K_2'}} = \sqrt{\frac{10^{-14}}{10^{-1} \cdot 5{,}73 \cdot 10^{-11}}} = 4{,}17 \cdot 10^{-2} \text{ și } \beta = 4{,}17\%.$$

Într-o soluție de Na_3PO_4 la 22°C, pentru $c = 10^{-1}\ m$ și $K_3 = 1{,}3 \cdot 10^{-12}$:

$$[H^+] = \sqrt{\frac{10^{-14} \cdot 1{,}3 \cdot 10^{-12}}{10^{-1}}} = 3{,}61 \cdot 10^{-13},\ pH = 12{,}44.$$

Folosind formula riguroasă:

$$[H^+] = \frac{P_{H_2O}}{2c} + \sqrt{\frac{P_{H_2O}^2}{4c^2} + \frac{P_{H_2O} \cdot K_n}{c}},$$

se obține:

$$[H^+] = \frac{10^{-14}}{2 \cdot 10^{-1}} + \sqrt{\frac{10^{-28}}{4 \cdot 10^{-2}} + \frac{1{,}3 \cdot 10^{-26}}{10^{-1}}} = 4{,}14 \cdot 10^{-13},\ pH = 12{,}38.$$

Gradul de hidroliză va fi:

$$\alpha = \sqrt{\frac{P_{H_2O}}{c \cdot K_3}} = \sqrt{\frac{10^{-14}}{10^{-1} \cdot 1{,}3 \cdot 10^{-12}}} = 2{,}77 \cdot 10^{-1},\ \beta = 27{,}7\%.$$

Deoarece $\alpha \not\ll 1$, se va folosi formula riguroasă (II.15') și astfel:

$$\alpha = -\frac{10^{-14}}{2 \cdot 10^{-1} \cdot 1{,}3 \cdot 10^{-12}} + \sqrt{\frac{10^{-28}}{4 \cdot 10^{-2} \cdot 1{,}69 \cdot 10^{-24}} + \frac{10^{-14}}{1{,}3 \cdot 10^{-13}}} =$$

$$= 0{,}242 \text{ și } \beta = 24{,}2\%.$$

3. Hidroliza sărurilor bazice ale bazelor polivalente. Folosind aceleași considerații ca la soluțiile sărurilor acide ale acizilor polivalenți, pentru o sare de forma BOHX se obține:

$$[OH^-] = \sqrt{K_1 \cdot K_2} \text{ și } K_h = \frac{[B(OH)_2][H^+]}{[BOH^+]} = \frac{P_{H_2O}}{K_1}.$$

Pentru o sare de forma $BOHX_2$ se obține:

$$[OH^-] = \sqrt{K_2 \cdot K_3} \text{ și } K_h = \frac{[B(OH)_2^+][H^+]}{[BOH^{2+}]} = \frac{P_{H_2O}}{K_2}.$$

Sărurile bazice ale bazelor polivalente nu numai că se comportă ca acizi polivalenți, dar sînt în fond chiar acizi polivalenți, ale căror constante de disociere sînt tocmai constantele corespunzătoare de hidroliză (p. 105).

4. **Hidroliza sărurilor neutre ale bazelor polivalente.** Dacă admitem că acidul HX provenit din hidroliza în prima treaptă

$$BX_n + H_2O \rightleftharpoons BOHX_{n-1} + HX$$

împiedică hidroliza în treapta următoare, atunci se poate scrie:

$$K_{h_1} = \frac{[BOH^{(n-1)+}][H^+]}{[B^{n+}]} \text{ și } [H^+] = \sqrt{\frac{P_{H_2O} \cdot c}{K_n}} \qquad (II.29)$$

sau dacă $K_n < 10^{-10}$, după (II.19),

$$[H^+] = -\frac{P_{H_2O}}{2K_n} + \sqrt{\frac{P^2_{H_2O}}{4K_n^2} + \frac{P_{H_2O} \cdot c}{K_n}}. \qquad (II.29')$$

Așadar o sare BX_n se comportă din punctul de vedere al hidrolizei ca o sare BX, respectiv ca un acid a cărui primă constantă de disociere este prima constantă de hidroliză:

$$K_{h_1} = \frac{[BOH^{(n-1)+}][H^+]}{[B^{n+}]} = \frac{P_{H_2O}}{K_n},$$

iar următoarele constante de disociere sînt egale cu următoarele constante de hidroliză:

$$K_{h_2} = \frac{P_{H_2O}}{K_{n-1}}, \ldots, K_{h_n} = \frac{P_{H_2O}}{K_1}.$$

g. Calculul concentrației ionilor de hidrogen în soluțiile tampon

Soluțiile tampon sînt de două tipuri: *a)* un acid slab și sarea unui acid slab cu o bază tare și *b)* o bază slabă și sarea unei baze slabe cu un acid tare. Principala lor proprietate este aceea de a se opune variațiilor mari ale pH-ului, la adaosul de cantități mici de soluții de acizi tari sau de baze tari.

Puterea de tamponare acido-bazică a unei soluții se poate exprima în mai multe moduri. Unul din acestea este *indicele de tamponare*, care se

exprimă prin raportul dintre adaosul de acid tare sau bază tare L, exprimat în echivalenți la un litru, și variația corespunzătoare a *p*H-ului:

$$\pi = \frac{dL}{dpH} \simeq \frac{\Delta L}{\Delta pH}. \qquad (II.30)$$

Se ia cazul cel mai simplu, în care acidul liber este identic cu acidul prin a cărui neutralizare cu o bază tare a rezultat sarea, deci: NaA + HA.

Pentru constanta de disociere a acidului slab HA:

$$K_a = \frac{[H^+][A^-]_{total}}{[HA]},$$

în care:

$$[A^-]_{total} = [A^-]_{NaA} + [A^-]_{HA} = c + [H^+]$$

și

$$[HA] = [HA]_{total} - [H^+] = a - [H^+].$$

În cazul în care acidul HA este foarte slab sau în care concentrația sării NaA este mare față de aceea a acidului HA, se poate lua $[A^-]_{HA} \ll [A^-]_{NaA}$ și $[H^+] \ll [HA]_{total}$ și deci

$$K_a \approx \frac{[H^+][A^-]_{NaA}}{[HA]_{total}} \text{ sau } [H^+] \approx K_a \frac{[HA]_{total}}{[A^-]_{NaA}} \approx K_a \cdot \frac{a}{c}. \qquad (II.31)$$

Pentru calculul riguros al concentrației ionilor de hidrogen trebuie să se țină seama de disociația acidului HA și de hidroliza sării NaA.

$$HA \rightleftharpoons H^+ + A^-$$

$$NaA + H_2O \rightleftharpoons HA + NaOH,$$

adică: $[HA] = a - [H^+] + [OH^-] = a - [H^+] + \frac{P_{H_2O}}{[H^+]}$

și $[NaA] = c + [H^+] - [OH^-] = c + [H^+] - \frac{P_{H_2O}}{[H^+]}$.

Așadar:

$$[H^+] = K_a \frac{a - [H^+] + \frac{P_{H_2O}}{[H^+]}}{c + [H^+] - \frac{P_{H_2O}}{[H^+]}},$$

o ecuație de gradul III de forma:

$$[H^+]^3 + (c + K_a)[H^+]^2 - (P_{H_2O} + c \cdot K_a)[H^+] - K_a \cdot P_{H_2O} = 0.$$

Scanned with OKEN Scanner

Dacă $a \gg \frac{P_{H_2O}}{[H^+]}$ și $c \gg \frac{P_{H_2O}}{[H^+]}$, adică în soluții acide nu prea diluate în HA și NaA, se obține:

$$[H^+] = K_a \frac{a - [H^+]}{c + [H^+]},$$

adică: $[H^+]^2 + (c + K_a)[H^+] - a \cdot K_a = 0$

și:

$$[H^+] = -\frac{c + K_a}{2} + \sqrt{\frac{(c + K_a)^2}{4} + a \cdot K_a}. \qquad \text{(II.32)}$$

Dacă $a \gg [H^+]$ și $c \gg [H^+]$, se obține:

$$[H^+] = K_a \frac{a + \frac{P_{H_2O}}{[H^+]}}{c - \frac{P_{H_2O}}{[H^+]}},$$

adică:

$$c[H^+]^2 - (P_{H_2O} + a \cdot K_a)[H^+] - K_a \cdot P_{H_2O} = 0$$

și

$$[H^+] = \frac{P_{H_2O} + a \cdot K_a}{2c} + \sqrt{\frac{(P_{H_2O} + a \cdot K_a)^2}{4c^2} + \frac{K_a \cdot P_{H_2O}}{c}}. \qquad \text{(II.33)}$$

Dacă concentrația acidului este foarte mică, iar a sării este mai mare, încît $c \gg [H^+]$, se obține:

$$[H^+] = K_a \frac{a - [H^+] + \frac{P_{H_2O}}{[H^+]}}{c - \frac{P_{H_2O}}{[H^+]}},$$

adică: $(c + K_a)[H^+]^2 - (P_{H_2O} + a \cdot K_a)[H^+] - K_a \cdot P_{H_2O} = 0$

și

$$[H^+] = \frac{P_{H_2O} + a \cdot K_a}{2(c + K_a)} + \sqrt{\frac{(P_{H_2O} + a \cdot K_a)^2}{4(c + K_a)^2} + \frac{K_a \cdot P_{H_2O}}{c + K_a}}. \qquad \text{(II.34)}$$

Scanned with OKEN Scanner

Pentru o soluție de acid acetic și acetat de sodiu în care $a = 10^{-1}\ m$, $c = 10^{-1}\ m$ se obține (formula II.31):

$$[H^+] = 1{,}75 \cdot 10^{-5} \frac{10^{-1}}{10^{-1}} = 1{,}75 \cdot 10^{-5} \text{ și } pH = 4{,}76.$$

Dacă $a = 10^{-1}\ m$ și $c = 5 \cdot 10^{-1}\ m$, se obține:

$$[H^+] = 1{,}75 \cdot 10^{-5} \frac{10^{-1}}{5 \cdot 10^{-1}} = 3{,}5 \cdot 10^{-6} \text{ și } pH = 5{,}46.$$

Să considerăm acum o soluție în care $a = 10^{-4}\ m$, $c = 10^{-2}\ m$, și $K_a = 10^{-10}$. Folosind formula (II.33), se obține:

$$[H^+] = \frac{10^{-14} + 10^{-4} \cdot 10^{-10}}{2 \cdot 10^{-2}} + \sqrt{\frac{(2 \cdot 10^{-14})^2}{(2 \cdot 10^{-2})^2} + \frac{10^{-10} \cdot 10^{-14}}{10^{-2}}} =$$

$$= 1{,}105 \cdot 10^{-11} \text{ și } pH = 10{,}96.$$

Amestecurile de acizi slabi și săruri ale acizilor slabi cu baze slabe au de asemenea însușiri tampon.

Să considerăm amestecul HA + BA. Deoarece:

$$K_a = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]},$$

se obține:

$$[H^+] = K_a \frac{[HA]}{[A^-]}. \qquad \text{(II.35)}$$

Are loc însă și reacția de hidroliză a sării BA:

$$B^+ + A^- + H_2O \rightleftharpoons HA + BOH,$$

încît $[HA]_{total} = a + [HA]_{BA} = a + x$ și $[A^-]_{rămas} = c - [A^-]_{hidr.} = c - [HA]_{BA} = c - x$, adică:

$$[H^+] = K_a \frac{a + x}{c - x}. \qquad \text{(II.35')}$$

Pentru a calcula $[HA]_{BA} = x$, se consideră expresia constantei de hidroliză:

$$K_h = \frac{[HA][BOH]}{[A^-][B^+]} = \frac{(a + x)x}{(c - x)^2} = \frac{P_{H_2O}}{K_a \cdot K_b},$$

adică:

$$\left(1 - \frac{P_{H_2O}}{K_a \cdot K_b}\right) x^2 + \left(a \frac{2c \cdot P_{H_2O}}{K_a \cdot K_b}\right) x - \frac{c^2 \cdot P_{H_2O}}{K_a \cdot K_b} = 0.$$

Dacă $\frac{P_{H_2O}}{K_a \cdot K_b} \ll 1$, se obţine:

$$x = -\frac{aK_a \cdot K_b + 2c \cdot P_{H_2O}}{2K_a \cdot K_b} + \sqrt{\frac{(a \cdot K_a \cdot K_b + 2c \cdot P_{H_2O})^2}{4K_a^2 \cdot K_b^2} + \frac{c^2 \cdot P_{H_2O}}{K_a \cdot K_b}}. \quad \text{(II.36)}$$

De exemplu, într-o soluţie de $CH_3—COOH + CH_3—COONH_4$, în care $a = 10^{-1}\ m$ şi $c = 10^{-1}\ m$, folosind formula (II.35), se obţine:

$$[H^+] = 1{,}75 \cdot 10^{-5} \frac{10^{-1}}{10^{-1}} = 1{,}75 \cdot 10^{-5} \text{ şi } pH = 4{,}76.$$

Dacă se ia în considerare şi hidroliza sării BA, cu ajutorul formulei (II.35') se obţine: $x = 2{,}8 \cdot 10^{-5}$ şi

$$[H^+] = 1{,}75 \cdot 10^{-5} \frac{10^{-1} + 2{,}8 \cdot 10^{-5}}{10^{-1} - 2{,}8 \cdot 10^{-5}} = 1{,}751 \cdot 10^{-5} \text{ şi } pH = 4{,}76.$$

Se observă că în acest caz corecţia de hidroliză nu aduce practic vreo schimbare în valoarea de pH. Valoarea pentru $[H^+]$ este însă cu 0,6% mai mare.

Pentru soluţiile tampon din această categorie, corecţia de hidroliză va avea valori mai mari numai dacă valorile K_a şi K_b sînt foarte mici ($K_a < 10^{-6}$). Astfel, de exemplu, pentru $K_a = 10^{-7}$, $K_b = 10^{-7}$, $a = 10^{-1}\ m$, $c = 10^{-1}\ m$, se obţine $x = 2{,}75 \cdot 10^{-2}$:

$$[H^+] = 10^{-7} \frac{10^{-1} + 2{,}75 \cdot 10^{-2}}{10^{-1} - 2{,}75 \cdot 10^{-2}} = 1{,}66 \cdot 10^{-7} \text{ şi } pH = 6{,}78.$$

Fără corecţia de hidroliză se obţine în acest caz $[H^+] = 10^{-7}$ şi $pH = 7$, adică o valoare cu 66% mai mică pentru $[H^+]$ şi cu 3,3% mai mare pentru pH.

Pentru soluţiile tampon care conţin o bază slabă şi sarea acesteia cu un acid tare $[OH^-]$ se calculează folosind aceleaşi formule, însă evident, în loc de K_a se ia K_b, precum şi în loc de $[HA] = a$ se ia $[BOH] = b$.

Astfel, pentru o soluţie de NH_4OH şi NH_4Cl, în care $b = 10^{-1}\ m$, $c = 10^{-1}\ m$:

$$[OH^-] = 1{,}79 \cdot 10^{-5} \frac{10^{-1}}{10^{-1}} = 1{,}79 \cdot 10^{-5},\ pOH = 4{,}57 \text{ şi } pH = 9{,}25 \text{ etc.}$$

Scanned with OKEN Scanner

h. Indicatori de *p*H (acido-bazici)

Indicatorii de *p*H sau acido-bazici sînt acele substanţe a căror comportare (culoare etc.) depinde de concentraţia ionilor H^+ sau OH^-, respectiv de *p*H.

După o definiţie mai generală, indicatori acido-bazici sînt acele substanţe care îşi modifică proprietăţile în funcţie de concentraţia ionilor H^+ sau OH^-, respectiv de *p*H.

Condiţiile pe care trebuie să le îndeplinească un indicator de *p*H, ca de altfel orice indicator (s e n z o r c h i m i c), sînt următoarele:

1) Schimbarea de culoare să fie reversibilă, adică indicatorul să funcţioneze reversibil.

2) Schimbarea de culoare să se producă brusc, deci într-un interval de *p*H cît mai mic.

3) Indicatorul să fie suficient de solubil în apă pentru ca soluţia să fie suficient de colorată.

4) Indicatorul să aibă o putere de colorare suficientă (coeficient molar de extincţie mare), adică chiar pentru concentraţii mici de indicator (10^{-4}—10^{-5} *m*), culoarea trebuie să fie uşor observabilă.

5) Schimbarea de culoare să se producă la adaosul unor cantităţi mici de acid sau de bază, respectiv consumul acestora trebuie să fie atît de mic, încît şi eroarea de indicator să fie suficient de mică.

6) Indicatorul trebuie să fie stabil în soluţie în condiţiile obişnuite de lucru: apa, lumina, oxigenul, bioxidul de carbon să nu-l altereze.

Indicatorii acido-bazici se pot împărţi în mai multe clase, şi anume:

— de culoare;
— de fluorescenţă;
— de adsorbţie;
— turbidimetrici.

1. Indicatori acido-bazici de culoare. Aceşti indicatori se pot impărţi în două grupe: a) compuşi organici şi b) complecşi interni

a) *Indicatorii acido-bazici de culoare compuşi organici.* Aceşti indicatori îşi modifică culoarea în funcţie de *p*H şi sînt fără excepţie coloranţi organici.

Pentru explicarea modificării culorii în funcţie de *p*H, au fost elaborate mai multe teorii.

Teoria ionică [18]. După această teorie se admite că moleculele au o altă culoare decît ionul rezultat şi deci schimbarea de culoare a indicatorului se datoreşte modificării gradului de disociaţie. Indicatorii sînt acizi slabi sau baze slabe şi deci disociaţia lor se modifică mult o dată cu variaţia concentraţiei ionilor de hidrogen. Astfel, pentru indicatorul HI care se disociază:

$$HI \rightleftharpoons I^- + H^+,$$

o dată cu creşterea *p*H-ului, adică o dată cu creşterea [OH^-], echilibrul de disociaţie va fi deplasat spre dreapta, iar cînd concentraţia în I^- va fi suficient de mare, se observă schimbarea, respectiv apariţia culorii. Pentru un indicator care este o bază slabă, raţionamentul este analog.

Astfel, fenolftaleina este un acid foarte slab, incolor şi numai la *p*H > > 8,2 echilibrul va fi suficient de mult deplasat, astfel încît concentraţia în anioni să poată aduce apariţia coloraţiei slab roze (roşie).

Metiloranjul este o bază foarte slabă şi pentru *p*H > 4,5, culoarea sa este galbenă, datorită moleculelor nedisociate. Pentru *p*H < 4,5 se disociază şi apar ioni de culoare roşie.

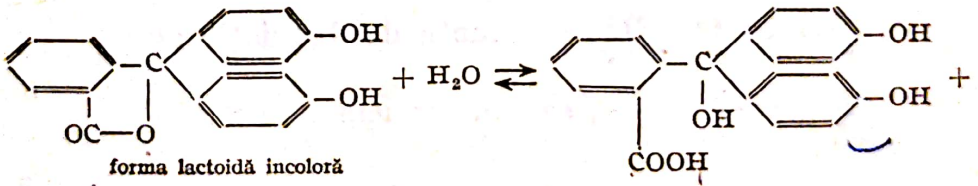
Acestei teorii i se pot aduce mai multe obiecţii, dintre care cea mai importantă este aceea că nu poate explica viteza măsurabilă de schimbare a culorii indicatorilor. După mecanismul ionic, schimbarea ar trebui să fie instantanee (extrem de rapidă) şi dacă schimbarea decurge cu viteză măsurabilă trebuie să se presupună că are loc o reacţie moleculară.

S-a mai stabilit apoi că spectrul de absorbţie în ultraviolet nu se modifică mult dacă în soluţie se trece de la forma nedisociată la forma disociată, de exemplu la trecerea de la CH_3COOH la CH_3COONa.

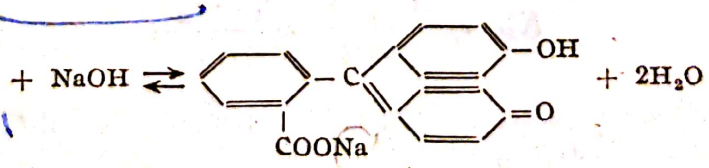
Teoria cromoforică [19]. După această teorie se admite că schimbarea de culoare se datoreşte unei schimbări în structura moleculei şi acestui fapt (reacţie moleculară) i se datoreşte viteza măsurabilă de schimbare a culorii.

S-a demonstrat că spectrul de absorbţie a luminii se modifică totdeauna cînd are loc o schimbare de structură, chiar dacă această modificare nu are loc în regiunea vizibilă a spectrului. Are loc în acest caz o modificare a culorii ultravizibile a indicatorului.

Astfel, fenolftaleina în forma lactoidă este incoloră, iar în forma chinoidă este roşie, formă în care trece o dată cu creşterea [OH^-] peste o anumită limită.



forma lactoidă incoloră

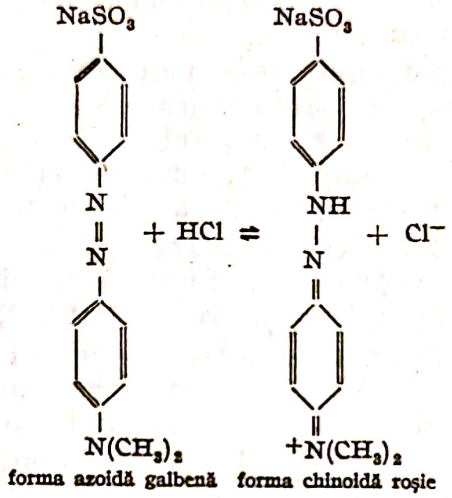


forma chinoidă roşie

Dacă se consideră că schimbarea de culoare a indicatorului este însoţită numai de modificarea structurii moleculare, atunci nu se poate explica reversibilitatea fenomenului, adică nu se poate explica uşurinţa cu care decurge fenomenul şi în direcţia opusă, comportare specifică proceselor de disociaţie ionică.

Teoria cromoforo-ionică [20]. După această teorie, care este o sinteză a teoriei ionice şi cromoforice, schimbarea de culoare se datoreşte modificării de structură care are loc o dată cu modificarea gradului de disociaţie al indicatorului. Aşa se explică reversibilitatea uşoară a schimbării de culoare (disociaţie), precum şi modificarea spectrului de absorbţie (modificarea structurii moleculare) şi viteza măsurabilă cu care se schimbă culoarea.

Astfel, pentru metiloranj, schimbarea de culoare se poate reprezenta în modul următor:



forma azoidă galbenă — forma chinoidă roşie

Interval de viraj. Modificarea culorii indicatorului nu se produce la un anumit pH, ci într-un anumit interval de pH. Se numeşte deci interval de viraj intervalul de pH în afara căruia nu se mai observă o schimbare a culorii indicatorului.

Considerînd un indicator care este un acid slab disociat în soluţie apoasă

$$HI \rightleftharpoons H^+ + I^-,$$ constanta de disociaţie este

$$K_{HI} = \frac{[I^-][H^+]}{[HI]},$$ sau în termeni de activitate,

$$K'_{HI} = \frac{[I^-][H^+]}{[HI]} \cdot \frac{f_{I^-} \cdot f_{H^+}}{f_{HI}}.$$

Pentru simplificare şi în mod cu totul satisfăcător pentru scopuri practice se va întrebuinţa K_{HI} şi deci:

$$\frac{K_{HI}}{[H^+]} = \frac{[I^-]}{[HI]}.$$

Culoarea soluţiei de indicator depinde evident de raportul $\frac{[I^-]}{[HI]}$, care la rîndul său depinde de $[H^+]$. Să admitem că ochiul sesizează o schimbare

de culoare cînd 9—10% din indicator este transformat şi deci se va putea scrie:

$$\frac{[I^-]}{[H^+]} = \frac{9}{91} \approx \frac{1}{10} = \frac{K_{HI}}{[H^+]}, \text{ de unde:}$$

$$[H^+] = 10 \cdot K_{HI} \text{ şi } pH = pK_{HI} - 1.$$

De asemenea ochiul sesizează schimbarea de culoare pînă cînd 9—10% din indicator rămîne netransformat şi deci:

$$\frac{[I^-]}{[HI]} = \frac{91}{9} \approx \frac{90}{10} \approx 10 = \frac{K_{HI}}{[H^+]}, \text{ de unde:}$$

$$[H^+] = \frac{K_{HI}}{10} \text{ şi } pH = pK_{HI} + 1.$$

Aşadar, în acest caz, intervalul de viraj al unui indicator acido-bazic este de două unităţi de pH.

Pentru un indicator care este o bază slabă:

$$IOH = I^+ + OH^-$$

şi

$$K_{IOH} = \frac{[I^+][OH^-]}{[IOH]}, \text{ respectiv } \frac{K_{IOH}}{[OH^-]} = \frac{[I^+]}{[IOH]} = \frac{K_{IOH}[H^+]}{P_{H_2O}};$$

în acest caz intervalul de viraj va avea limitele:

$$pH = -\lg P_{H_2O} - pK_{IOH} + 1 \text{ şi } pH = -\lg P_{H_2O} - pK_{IOH} - 1.$$

În general absorbţia luminii (în vizibil) este diferită pentru cele două forme ale indicatorilor, fiind evident în concentraţii egale. Din acest motiv, intervalul de viraj variază de la indicator la indicator.

Exponentul indicatorului. Dacă [HI] = [I⁻], respectiv dacă [IOH] = = [I⁺] atunci:

$$pH_{½} = pK_{HI} \text{ şi } pOH_{½} = pK_{IOH} \text{ sau } pH_{½} = -\lg P_{H_2O} - pK_{IOH}.$$

Se numeşte exponent al indicatorului pH-ul la care jumătate din indicator este transformat şi se notează cu pK_{HI} sau, mai simplu, cu $pH_{½}$.

Se poate reprezenta transformarea unui indicator în funcţie de pH în modul arătat în figura 20. O asemenea curbă se numeşte *„curba caracteristică a indicatorului"* sau *„caracteristica indicatorului"*.

Pentru alţi indicatori curba are aceeaşi formă, numai că este deplasată spre valori mai mici sau mai mari ale pH-ului.

Pentru a se transforma, deci pentru a-şi modifica culoarea (proprietatea), indicatorul consumă din reactivul cu care se titrează (acid sau bază).

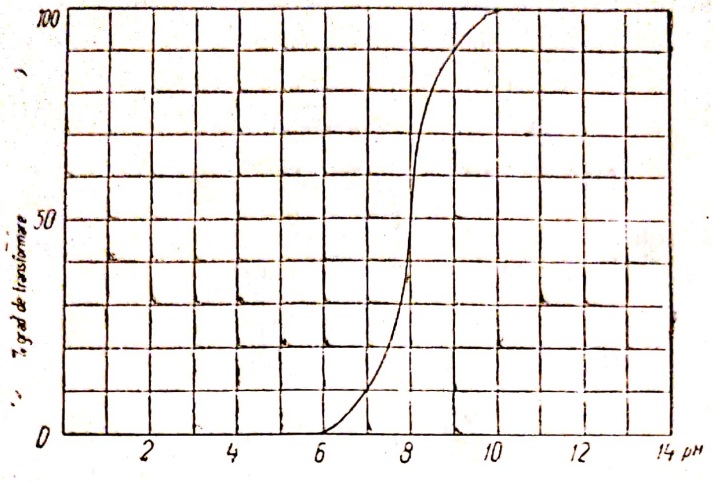


Fig. 20 Transformarea unui indicator în funcţie de *p*H.

Acest consum (eroarea indicatorului) va fi desigur cu atît mai mare cu cît intervalul de viraj se va găsi în domeniu mai acid respectiv mai alcalin. În tabela 17 [21] se arată consumul de NaOH pentru a provoca un anumit viraj al unor indicatori.

Tabela 17

Consumul de NaOH 0,1 *n* pentru a provoca virajul unor indicatori [21]

Indicatorul	Intervalul de schimbare	NaOH 0,1*n* ml
Galben de dimetil	2,9 — 4,0	1,20
Roşu de metil	4,2 — 6,3	0,06
Albastru de bromtimol	6,0 — 7,6	0,001

În tabela 18 [22] se dau o serie dintre cei mai utilizaţi indicatori, cu indicaţii asupra modului de întrebuinţare şi asupra schimbării de culoare.

După cum se vede, unii indicatori sînt unicolori (fenolftaleina[1], nitramina etc.), alţii sînt bicolori. Sînt şi indicatori tricolori, care au două intervale de viraj, ca de exemplu albastru de timol (1,2—2,8 roşu-galben şi 8,0—9,6, galben-albastru), safranina (0,3—1,0 albastru-roşu şi 14,0—15,0 roşu-violet) etc. Sînt de asemenea indicatori care au trei intervale de viraj ca de exemplu violetul de metil (0,1—0,5, galben-verde, 1,0—1,5, verde-albastru şi 2,0—2,5, albastru-violet), benzopurina etc., care au deci patru

[1] Fenolftaleina se comportă ca indicator unicolor numai în cazurile obişnuite de analiză. În soluţii puternic acide are o culoare portocalie, iar în soluţii puternice alcaline este incoloră.

Tabela 18

Indicatorii cei mai utilizați și modul lor de întrebuințare [22]

Indicatorul	Interval de viraj, pH	Modul de întrebuințare pentru 10 ml soluție	Schimbarea culorii	
			de la	la
Acid 3,5 dibrom, (1-4-azo-4-difenil-amin) benzensulfonic.	HCl 4 N—HCl 0,8 N	1—2 picături soluție apoasă 1%	roșu-violet	galben
Acid picric	0,0 — 1,3	1—2 picături soluție apoasă 1%	incolor	galben
Albastru de timol	1,2 — 2,8	1—2 picături soluție apoasă 0,1% (sare de sodiu)	roșu	galben
Tropeolenă 00	1,3 — 3,2	1 picătură soluție apoasă 1%	roșu	galben
2,4-Dinitrofenol	2,4 — 4,0	1—2 picături soluție 0,1% în alcool de 50%	incolor	galben
Galben de dimetil	2,9 — 4,0	1 picătură soluție 0,1% în alcool 90%	roșu	galben
Metiloranj	3,1 — 4,4	1 picătură soluție apoasă 0,1%	roșu	galben
Albastru de bromfenol	3,0—4,6	1 picătură soluție apoasă 0,1% (sare de sodiu)	galben	albastru-violet
Alizarinsulfonat de sodiu	3,7 — 5,2	1 picătură soluție apoasă 0,1%	galben	violet
p-Etoxicrisoidină	3,5 — 5,5	1 picătură soluție 0,1% în alcool de 90%	roșu	galben
Albastru de bromcrezol	4,0 — 5,6	1 picătură soluție apoasă 0,1% (sare de sodiu)	galben	albastru
Roșu de metil	4,4 — 6,2	1 picătură soluție 0,1 % în alcool de 20% (sare de sodiu)	roșu	galben
Roșu de clorfenol	5,4 — 6,8	1 picătură soluție apoasă 0,1% (sare de sodiu)	galben	roșu
Albastru de bromtimol	6,2 — 7,6	1 picătură soluție apoasă 0,1% (sare de sodiu)	galben	albastru
p-Nitrofenol	5,0 — 7,0	1—5 picături soluție apoasă 0,1%	incolor	galben
Roșu de fenol	6,4 — 8,0	1 picătură soluție apoasă 0,1% (sare de sodiu)	galben	roșu
Acid rozolic	6,8 — 8,0	1 picătură soluție 0,1% în în alcool de 90%	galben	roșu
Roșu de crezol	7,2 — 8,8	1 picătură soluție apoasă 0,1% (sare de sodiu)	galben	roșu
Naftolftaleină	7,3 — 8,7	1—5 picături soluție 0,1% în alcool de 70%	roz-galben	verde
Tropeolină 000	7,6 — 8,9	1 picătură soluție apoasă 0,1%	galben	roșu-roz
Albastru de timol	8,0 — 9,6	1—5 picături soluție apoasă 0,1% (sare de sodiu)	galben	albastru
Fenolftaleină	8,2 — 10,0	1—5 picături soluție 0,1% în alcool de 70%	incolor	roșu
Timolftaleină	9,4—10,6	1 picătură soluție 0,1% în alcool de 90%	incolor	albastru
Galben de alizarină	10,0—12,0	1 picătură soluție apoasă 0,1%	galben	violet

Tabela 18 (continuare)

Indicatorul	Interval de viraj, pH	Modul de întrebuinţare pentru 10 ml soluţie	Schimbarea culorii	
			de la	la
Tropeolină 0	11,0 — 13,0	1—2 picături soluţie apoasă 0,1%	galben	portocaliu-brun
Nitramină	11,0 — 13,0	1—2 picături soluţie 0,1% în alcool de 70%	incolor	portocaliu-brun
Azoviolet	11,0— 13,0	6—8 picături soluţie 0,05% în alcool	galben	violet
Acid trinitrobenzoic	12,0 — 13,4	1 picătură soluţie apoasă 0,1%	incolor	roşu-portocaliu
Acid p-nitro-fenilosazon-dioxitartric	12,6 — 13,5	1—2 picături soluţie apoasă 1%	galben	albastru

culori. Se cunosc indicatori chiar cu patru intervale de viraj, ca de exemplu pirocatechin-sulfoftaleina (0,2—0,8 roz-portocaliu, 4,0—7,0, galben-verde, 8,5—10,2, violet-albastru şi 10,2—12,5, albastru-verde) care funcţionează cu şapte culori.

α) *Indicatori micşti (amestecuri de indicatori).* În volumetria prin neutralizare, indicatorii se folosesc pentru determinarea punctului de echivalenţă. Cum indicatorii acido-bazici nu au un punct de viraj (pH de viraj), ci un interval de viraj (interval de pH), folosirea lor întîmpină uneori dificultăţi din acest motiv. Prin amestecarea unor indicatori în anumite proporţii, se poate obţine o schimbare mai netă a culorii (care se observă mai uşor) într-un interval de pH îngust (s-ar putea spune la un anumit pH. Folosind asemenea amestecuri de indicatori, exactitatea şi precizia titrării se vor ridica mult.

Uneori ambii componenţi sînt indicatori, alteori numai unul este indicator, iar celălalt component serveşte numai pentru ca schimbarea culorii celuilalt să se observe mai uşor. Aşa, de exemplu, într-un amestec de o parte metiloranj 0,1% în apă şi o parte indigocarmin 0,25% în apă, indigocarminul îşi păstrează culoarea albastră. La $p\text{H} > 4{,}4$ culoarea galbenă a metiloranjului, cu acea albastră a indigocarminului, dau o culoare verde. La $p\text{H} < 3{,}1$ culoarea roşie a metiloranjului cu acea albastră a indigocarminului dau o culoare violetă. La $p\text{H} = 4{,}0$, culoarea portocalie a metiloranjului cu aceea albastră a indigocarminului dă un cenuşiu închis.

Ochiul sesizează cu mult mai uşor aceste schimbări (violet-cenuşiu-verde), faţă de cele de ale metiloranjului (roşu-portocaliu-galben).

În tabela 19 [23] se dau o serie dintre aceste amestecuri de indicatori, împreună cu schimbările de culoare corespunzătoare.

β) *Indicatori universali.* Indicatorii universali sînt amestecuri de indicatori, care au intervalul de viraj în diferite domenii ale pH-ului şi astfel îşi schimbă culoarea într-un domeniu mai larg al pH-ului. Precizia cu care aceşti indicatori arată pH-ul nu este mare, totuşi se folosesc pentru a căpăta rapid şi cu o oarecare exactitate indicaţii asupra pH-ului unei soluţii.

Tabela 19

Amestecuri de indicatori [23]

Compoziția sol. de indicator	*p*H de viraj	Schimbarea culorii		Observații
		de la	la	
O parte galben de dimetil (0,1% în alcool) la o parte albastru de metilen (0,1% în alcool)	3,25	albastru-violet	verde	La *p*H = 3,2 este albastru-violet; la *p*H = 3,4 este verde
O parte metiloranj (0,1% în apă) la o parte indigocarmim (0,25% în apă)	4,1	violet	verde	Foarte potrivit pentru titrări la lumină artificială
Trei părți albastru de bromcrezol (0,1% în alcool) la o parte roșu de metil (0,1% în alcool)	5,1	roșu	verde	Schimbarea bruscă a culorii
O parte albastru de bromcrezol (0,1% în apă, sarea de sodiu) la o parte alizarin-sulfonat de sodiu (0,1% în apă)	5,6	violet	gal-ben-verzui	La *p*H = 5,6 este roșu-brun
O parte roșu-neutral (0,1% în alcool) la o parte albastru de metilen (0,1% în apă)	7,0	violet-albastru	verde	La *p*H=7 este albastru-violet. Se păstrează în sticle brune
O parte albastru de bromtimol (0,1% în apă, sarea de sodiu) la o parte roșu de fenol (0,1% în apă, sare de sodiu)	7,5	galben	violet	La *p*H = 7,2 este verde-murdar; la *p*H = 7,4 este slab-violet; la *p*H = 7,6 este violet închis
O parte roșu de crezol (0,1% în apă, sarea de sodiu) la trei părți albastru de timol (0,1% în apă, sare de sodiu)	8,3	galben	violet	La *p*H = 8,2 este roz; la *p*H = = 8,4 este violet clar
O parte albastru de timol (0,1% în apă, sarea de sodiu) la trei părți fenolftaleină (0,1% în alcool 50%)	9,0	galben	violet	La *p*H = 9,0 este verde
Două părți fenolftaleină (0,1% în alcool 50%) la o parte α-naftolftaleină (0,1% în alcool 50%)	9,6	slab-roz	violet	La *p*H = 9,6 este verde
O parte fenolftaleină (0,1% în alcool) la o parte timolftaleină (0,1% în alcool)	9,9	incolor	violet	La *p*H = 9,6 este roz; la *p*H = = 10,0 este violet
Două părți timolftaleină (0,1% în alcool) la o aprte galben de alizarină (0,1% în alcool)	10,2	galben	violet	Viraj net
Două părți albastru de Nil (0,2% în alcool) la o parte galben de alizarină (0,1% în alcool)	10,8	verde	roșu-brun	

Se dau unele din aceste amestecuri: 1) din volume egale de soluţii 0,1% de roşu de metil, α-naftolftaleină, fenolftaleină, alabstru de bromtimol şi timolftaleină se obţine un indicator universal care prezintă următoarea succesiune de culori [24]:

*p*H	Culoarea	*p*H	Culoarea
4,0	roşu	8,0	verde
5,0	roşu-portocaliu	9,0	albastru-verzui
6,0	galben	10,0	albastru-violet
7,0	verde-gălbui	11,0	roşu-violet

2) Din 100 mg fenolftaleină, 200 mg roşu de metil, 300 mg dimetilaminoazobenzen, 400 mg albastru de bromtimol şi 500 mg albastru de timol în 500 ml alcool, cu NaOH $10^{-1}n$ pînă la galben (*p*H = 6), se obţine un indicator universal care prezintă următoarea succesiune de culori [25]:

*p*H	Culoarea	*p*H	Culoarea
1,0	roşu-cireşiu	6,0	galben
2,0	roz	7,0	galben-verzui
3,0	roşu-portocaliu	8,0	verde
4,0	portocaliu-roşcat	9,0	albastru-verzui
5,0	portocaliu	10,0	albastru

Răşini schimbătoare de ioni ca indicatori (ioniţi indicatori) [26].

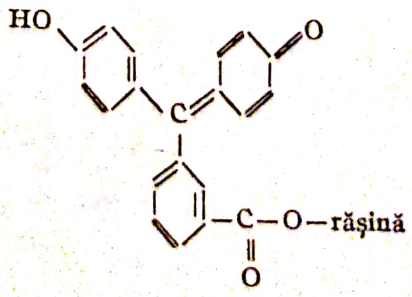
Unii indicatori de *p*H, care sînt acizi slabi sau baze slabe, se pot adsorbi pe răşini schimbătoare de anioni sau de cationi. Se admite că indicatorul este fixat şi prin legături chimice pe răşină, în urma unor reacţii de schimb de forma:

$$RH + IOH \rightleftarrows RI + H_2O$$

respectiv

$$ROH + HI \rightleftarrows RI + H_2O.$$

De exemplu, forma chinoidică a fenolftaleinei se fixează astfel:



Ioniții indicatori se prepară scuturînd 20—30 minute într-un vas de sticlă o soluție alcoolică 0,1% a indicatorului, cu perle cît mai slab colorate din rășina schimbătoare de ioni. Se separă prin decantare și se spală cu apă tot prin decantare.

Prin folosirea acestor rășini ca indicatori se realizează, de fapt, condițiile unei titrări cu punct final extras (p. 345), iar utilizarea lor prezintă o serie de avantaje: se folosește o singură perlă pentru o titrare, deci eroarea de indicator este mică, indicatorul se poate separa ușor de soluție și se poate folosi de mai multe ori după o simplă spălare cu apă.

Pe anioniții puternic bazici se pot fixa: fenolftaleina, albastrul de timol, verdele de bromcrezol, albastrul de bromfenol și roșu de crezol. Se folosesc pentru titrarea acizilor tari. Pentru titrarea bazelor tari și a piridinei se folosește clorura de *o*-etilfenilazo-naftilamină, fixată pe un cationit tare.

Influența diferiților factori asupra intervalului de viraj. Concentrația indicatorului. Concentrația influențează *p*H-ul la care soluția indicatorului începe să-și schimbe culoarea. Pentru indicatorii unicolori, culoarea apare numai la o anumită concentrație a formei colorate și cum odată cu creșterea *p*H-ului crește și gradul de transformare a unei forme în altă formă, rezultă că schimbarea culorii va avea loc la un *p*H cu atît mai scăzut, cu cît concentrația indicatorului va fi mai mare.

Să considerăm un indicator unicolor a cărui formă incoloră sînt moleculele HI, iar forma colorată va fi I^-. Din expresia constantei de disociație:

$$K_{HI} = \frac{[I^-][H^+]}{[HI]},$$

rezultă că:

$$[H^+] = K_{HI} \cdot \frac{[HI]}{[I^-]}.$$

Se notează cu $[HI]_t$ concentrația totală a indicatorului și cu $[I^-]_c$ concentrația formei colorate, necesară pentru ca ochiul să observe apariția culorii. Așadar $[HI] = [HI]_t - [I^-]_c$ și deci:

$$[H^+] = K_{HI} \cdot \frac{[HI]_t - [I^-]_c}{[I^-]_c} = K_{HI}\left(\frac{[HI]_t}{[I^-]_c} - 1\right). \qquad (II.37)$$

Rezultă prin urmare că cu cît $[HI]_t$ este mai mare, cu atît și $[H^+]$ pentru apariția culorii, va fi mai mare, deci *p*H-ul va fi mai mic. Prin urmare o creștere a concentrației totale a indicatorului $[HI]_t$, de zece ori, scade *p*H-ul de apariție a culorii cu o unitate.

Astfel, în soluție saturată de fenolftaleină, apariția culorii are loc la $pH = 8{,}2$ și cu cît soluția este mai diluată (în indicator), cu atît *p*H-ul de apariție a culorii este mai mare (pînă la $pH = 9{,}2$). Limita superioară a intervalului de viraj va fi de asemenea deplasată spre valori mai mici ale *p*H-ului.

Scanned with OKEN Scanner

Pentru indicatorii bicolori, influenţa concentraţiei este mai complexă. În general limitele intervalului de viraj depind de raportul intensităţilor de coloraţie ale celor două forme, precum şi de solubilitatea lor.

Bineînţeles, concentraţia indicatorului va avea o influenţă şi asupra erorii indicatorului, deci asupra consumului de reactiv care aduce o schimbare vizibilă a culorii.

Influenţa temperaturii. Se consideră un indicator al cărui interval de viraj se află în domeniul alcalin, deci un indicator sensibil la acizi şi pentru care:

$$K_{HI} = \frac{[I^-][H^+]}{[HI]},$$

sau:

$$\frac{[I^-]}{[HI]} = \frac{K_{HI}}{[H^+]} = \frac{K_{HI}}{P_{H_2O}}[OH^-].$$

Schimbarea culorii are loc pentru un anumit raport $\frac{[I^-]}{[HI]}$ şi cum la 100°C, P_{H_2O} creşte de 74 ori faţă de valoarea sa la 22°C, va trebui ca $[OH^-]$ să crească tot de 74 ori pentru ca acest raport să-şi păstreze valoarea de la 22°C şi deci culoarea indicatorului să rămînă neschimbată. Se consideră că variaţia constantei de disociaţie a indicatorului cu temperatura este neglijabilă.

În concluzie, pentru aceşti indicatori, o dată cu creşterea temperaturii, schimbarea de culoare, respectiv intervalul de viraj este deplasat spre domeniul mai alcalin (se vor lua în considerare valorile pOH).

Din acest motiv o soluţie slab roză de fenolftaleină se va decolora la încălzire şi va trebui să se adauge o bază (NaOH) pentru ca să se menţină aceeaşi culoare, adică acelaşi raport $\frac{[I^-]}{[HI]}$.

Pentru indicatorii cu intervalul de viraj în domeniul acid, deci sensibili la baze, $IOH \rightleftharpoons I^+ + OH^-$ şi $K_{IOH} = \frac{[I^+][OH^-]}{[IOH]}$ sau $\frac{[I^+]}{[IOH]} = \frac{K_{IOH}}{[OH^-]}$. Înlocuind pe $[OH^-]$ cu $\frac{P_{H_2O}}{[H^+]}$, se obţine $\frac{[I^+]}{[IOH]} = \frac{K_{IOH}}{P_{H_2O}} \cdot [H^+]$.

La 100°C, P_{H_2O} creşte, deci scade raportul $\frac{K_{IOH}}{P_{H_2O}}$ o dată cu scăderea raportului $\frac{[I^+]}{[IOH]}$. Va trebui că crească $[H^+]$ în mod corespunzător de 74 ori pînă cînd raportul va avea valoarea de la 22°C la care soluţia este colorată. Rezultă deci că pH-ul de schimbare a culorii la indicatorii sensibili la baze, respectiv intervalul de viraj este deplasat spre domeniul mai acid.

Din acest motiv o soluţie portocalie de metiloranj se îngălbeneşte la încălzire şi trebuie să se adauge acid (HCl) pentru ca să se menţină aceeaşi culoare, adică acelaşi raport.

Scanned with OKEN Scanner

În tabela 20 se arată comportarea unor indicatori la creșterea temperaturii [27].

Tabela 20

Comportarea unor indicatori la creșterea temperaturii [27]

Indicatorul	Intervalul de viraj			
	18°C		100°C	
	*p*H	*p*OH	*p*H	*p*OH
Violet de metil	0,1— 3,2	14,1—11,0	0,5— 1,7	11,7—10,5
Timolsulfoftaleină	1,2— 2,8	13,0—11,4	1,2— 2,6	11,0— 9,6
Tropeolină 00	1,3— 3,3	12,9—10,9	0,8— 2,2	11,2—10,0
Galben de dimetil	2,9— 4,0	11,3—10,2	2,3— 3,5	9,9— 8,7
Metiloranj	3,1— 4,4	11,1— 9,8	2,5— 3,7	9,7— 8,5
Roșu de metil	4,2— 6,3	10,0— 7,9	4,0— 6,0	8,2— 6,2
p-Nitrofenol	5,0— 7,0	9,2— 7,2	5,0— 6,5	7,2— 5,7
Fenolsulfoftaleină	6,8— 8,4	7,4— 5,8	7,3— 8,3	4,9— 3,9
o-Crezolsulfoftaleină	7,2— 8,8	7,0— 5,4	7,6— 8,8	4,6— 3,4
Fenolftaleină	8,3—10,0	5,9— 4,2	8,1— 9,0	4,1— 3,2
Timolsulfoftaleină	8,0— 9,6	6,2— 4,6	8,2— 9,2	4,0— 3,0
Timolftaleină	9,3—10,5	4,9— 3,7	8,7— 9,5	3,5— 2,7
Nitramină	11,0—12,5	3,2— 1,7	9,0—10,5	3,2— 1,7

Influența sărurilor neutre. O dată cu creșterea concentrației soluției, intensitatea interacțiunilor ionice crește și din cauza modificării activității ambelor forme ale indicatorului, intervalul de viraj se deplasează.

Are loc efectul salin secundar, manifestat, așa cum s-a arătat (p. 76) prin creșterea constantei clasice de disociație a acidului slab, respectiv a bazei slabe.

Deoarece, așa cum s-a arătat, pentru indicatorii acizi slabi:

$$(pH)_{10\%} = pK_{HI} - 1 \text{ și } (pH)_{90\%} = pK_{HI} + 1,$$

rezultă că o creștere a tăriei acidului are drept consecință scăderea valorii pK_{HI}, adică o deplasare a intervalului de viraj spre valori mai mici de pH, astfel încît la un anumit pH, culoarea se va modifica ca și cum soluția ar fi mai alcalină.

Pentru indicatorii care sînt baze slabe, deoarece:

$$(pOH)_{10\%} = pK_{BOH} - 1 \text{ și } (pOH)_{90\%} = pK_{BOH} + 1,$$

respectiv

$$(pH)_{10\%} = -\lg P_{H_2O} - pK_{BOH} + 1; \quad (pH)_{90\%} = -\lg P_{H_2O} - pK_{BOH} - 1,$$

rezultă că o creștere a tăriei bazei slabe IOH are drept consecință scăderea valorii pK_{BOH}, adică o deplasare a intervalului de viraj spre valori mai mari de pH, astfel încît la un anumit pH, culoarea se va modifica ca și cum soluția ar fi mai acidă.

Se consideră ca indicator cu o eroare salină redusă acela la care corecția de pH ce trebuie adusă este mai mică decît $\pm 0{,}25$ unități de pH. Tabela 21 conține erorile saline pentru o serie de indicatori [28].

Tabela 21

Erorile saline ale unor indicatori [28]

Indicatorul	Sarea	Concentrația sării, m	Eroarea salină	Indicatorul	Sarea	Concentrația sării, m	Eroarea salină
Azolitmină	NaCl	0,5	−0,55	Metiloraj	KCl	0,25	−0,09
Purpură de bromcrezol	NaCl	0,5	−0,25		KCl	0,5	−0,05
Albastru de bromtimol	NaCl	0,6	−0,19	Roşu neutral	NaCl	0,6	+0,12
Albastru de bromfenol	KCl	0,25	−0,19	p-Nitrofenol	NaCl	0,5	−0,05
	KCl	0,5	−0,40	Albastru de timol	KCl	0,5	−0,10
	KCl	1,0	−0,50	(pH=1,2—2,8)	KCl	1,0	−0,10
Galben de dimetil	NaCl	0,1	−0,08	Albastru de timol (pH=8,0—9,6)	NaCl	0,5	−0,17
Roşu de Condo	NaCl	0,5	−0,50	Roşu de fenol	NaCl	0,5	−0,15
Roşu de crezol	NaCl	0,5	−0,20	Fenolftaleină	NaCl	0,5	−0,17
Roşu de metil	NaCl	0,5	+0,10				

Sînt cazuri în care, chiar la concentrații foarte mici ale sării, modificarea culorii indicatorului este intensă datorită faptului că unii indicatori de pH sînt şi reactivi analitici şi pot da cu anumiți ioni reacții sensibile de culoare.

Astfel de exemplu, galbenul de alizarină 2G (acidul 3-nitro-4′-hidroxiazobenzen-3′-carboxilic), cu intervalul de viraj 11,0—13,0 (galben-galben portocaliu), chiar la $p\text{H} > 13{,}0$, în prezență de urme de magneziu (4μg/ml) nu se va colora în galben-portocaliu, ci numai în galben, datorită unui compus colorat (complex chelatic) dintre indicator şi magneziu.

În general, toți indicatorii de pH care conțin în molecula lor grupări capabile de a forma cu anumiți ioni compuşi ciclici stabili (chelați), dau erori saline foarte mari, datorită unei reacții chimice.

Influența dizolvantului. Influența dizolvantului asupra intervalului de viraj şi asupra sensibilității indicatorului se manifestă prin modificarea disociației indicatorului, o dată cu modificarea constantei dielectrice a soluției în care se găseşte indicatorul. În general, odată cu scăderea constantei dielectrice a soluției (adaos de alcool, acetonă etc.) constanta de disociație a indicatorului scade.

În soluții alcoolice, sensibilitatea indicatorilor acizi (fenolftaleina, timolftaleina etc.) față de ionii H^+ creşte, indiferent dacă indicatorul este sensibil la acizi sau baze. Indicatorii care sînt baze slabe (metiloranj etc.), în soluții alcoolice sînt mai puțin sensibili față de ionii H^+.

Scanned with OKEN Scanner

Această comportare este ușor de explicat, dacă se ia în considerare disociația indicatorului. Astfel, pentru un indicator acid slab, după cum s-a arătat mai sus:

$$K_{HI} = \frac{[I^-][H^+]}{[HI]},$$

de unde:

$$\frac{[I^-]}{[HI]} = \frac{K_{HI}}{[H^+]}.$$

Dacă are loc o scădere a constantei dielectrice a soluției (adaos de alcool etc.), scade K_{HI}, și este evident că pentru a realiza o anumită valoare a raportului $\frac{[I^-]}{[HI]}$ corespunzătoare schimbării culorii, va trebui ca $[H^+]$ să scadă, adică va fi necesară o concentrație mai mică de ioni H^+, deci sensibilitatea indicatorului față de ionii H^+ va crește.

Pentru un indicator care este o bază slabă:

$$K_{IOH} = \frac{[I^+][OH^-]}{[IOH]},$$

de unde:

$$\frac{[I^+]}{[IOH]} = \frac{K_{IOH}}{[OH^-]} = \frac{K_{IOH}}{P_{H_2O}} \cdot [H^+].$$

În acest caz, dacă scade K_{IOH} (adaos de alcool, acetonă etc.) pentru a se realiza o asemenea valoare a raportului $\frac{[I^+]}{[IOH]}$ corespunzătoare schimbării culorii, va fi necesar să crească $[H^+]$, deci sensibilitatea indicatorului, față de ionii H^+ va scădea.

În tabela 22 se dau valorile pK_{HI} pentru unii indicatori în funcție de concentrația adaosului la 20°C [29].

Tabela 22

Valorile pK_{HI} pentru unii indicatori din clasa nitrofenolilor în funcție de conținutul în alcool, la 20°C [29]

Indicatorul	pK_{HI} la un conținut de alcool în %									
	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90
m-Nitrofenol	8,37	8,56	8,75	8,97	9,15	9,40	9,64	9,92	10,24	10,73
p-Nitrofenol	7,15	7,17	7,28	7,38	7,63	7,85	8,11	8,34	8,59	8,90
γ-Dinitrofenol	5,15	5,20	5,23	5,39	5,45	5,58	5,70	5,95	6,08	9,46
α-Dinitrofenol	4,00	4,00	4,00	4,00	4,00	4,15	—	—	—	—

Se observă că aşa cum prevede teoria, o dată cu creşterea conţinutului în alcool (scăderea constantei dielectrice), constanta de disociaţie a indicatorului devine tot mai mică. În acest caz intervalul de viraj se va deplasa spre valori de pH mai mari.

Trebuie semnalat faptul că influenţa dizolvanţilor neapoşi nu se manifestă numai în ceea ce priveşte constanta de disociaţie, respectiv gradul de disociaţie al indicatorului în soluţia respectivă, adică asupra intensităţii de culoare, ci chiar şi asupra nuanţei culorii. Aşa, de exemplu, în soluţii alcoolice, culoarea roşie a fenolftaleinei trece la violet şi chiar la albastru-violet.

În soluţii alcoolice, curbele de absorbţie sînt nu numai deplasate faţă de cele din apă, dar pot avea forme cu totul diferite. Anumite fapte experimentale arată că trebuie luată în considerare reacţia dintre dizolvanţi şi indicatori care în cazul metiloranjul este activată de lumină. Kobliianski [30] a stabilit că în soluţii alcoolice, comportarea unui indicator este cu atît mai deosebită faţă de comportarea în apă, cu cît activitatea celor două forme ale indicatorului se modifică mai puternic una faţă de cealaltă.

În tabela 23 [31] se indică variaţia sensibilităţii faţă de ionii H^+ pentru o serie de indicatori în soluţii alcoolice de diferite concentraţii. Valorile supraunitare arată că indicatorul este mai puţin sensibil în soluţie alcoolică la acizi sau baze, iar valorile subunitare arată că indicatorul este mai sensibil la acizi sau baze. Sensibilitatea faţă de ionii H^+ este exprimată printr-un număr care nu este altceva decît raportul dintre $[H^+]$ necesară în soluţie alcoolică şi $[H^+]$ necesară în soluţie apoasă pentru a se obţine aceeaşi coloraţie intermediară, adesea o coloraţie ce corespunde unei valori de pH cît mai apropiate de $p\mathrm{H}_{1/2}$. Se consideră $[H^+] = [HCl]$.

Tabela 23

Variaţia sensibilităţii unor indicatori în soluţii alcoolice de diferite concentraţii faţă de ioni H^+ [31]

% Alcool	Albastru de bromfenol	Galben de dimetil	Metiloranj	Violet de metil	Nitramină	Albastru de timol (acid)	Albastru de timol (bază)	Timolftaleină	Fenolftaleină
10	0,87	1,3	1,25	—	0,55	1,0	—	1,3	1,15
20	0,62	1,7	1,60	1,8	0,25	0,95	2	2,0	—
30	0,45	3,0	3	5,0	0,13	0,85	—	4,0	1,8
40	0,42	6,0	6	7,0	0,11	0,70	5	10	2,8
50	0,42	14	18	17,0	0,09	0,64	—	23	10
60	0,17	26	31	—	0,08	0,57	7,5	—	25
70	0,10	45	60	—	0,07	0,50	—	70	120
80	0,08	75	—	—	0,055	0,40	13	130	400
90	0,02	97	125	—	0,055	0,15	16	200	1 300
92	—	98	140	—	—	—	—	—	—
93,5	—	—	—	—	—	—	24	200	3 000
95,5	—	—	115	—	0,06	0,024	—	—	—
99,5	—	20	13	—	0,06	0,011	24	200	3 200

În tabela 24 [32] se dau valorile erorilor, la întrebuinţarea unor indicatori în soluţii alcoolice

Tabela 24

Valorile erorilor la întrebuinţarea unor indicatori în soluţii alcoolice [32]

Alcool în %	Valoarea erorii la folosirea alcoolului (deplasarea pK_{HI})							
	Albastru de bromfenol	Galben de dimetil	Nitramină	Metiloranj	Tropeolină 00	Albastru de timol	Timol-ftaleină	Fenol-ftaleină
10	+0,06	−0,11	−0,25	−0,10	−0,06	0,00	+0,1	+0,06
20	+0,21	−0,24	−0,60	−0,20	−0,23	+0,02	+0,3	+0,10
30	+0,35	−0,48	−0,90	−0,47	−0,60	+0,07	+0,6	+0,15
40	+0,38	−0,8	−1,05	−0,9	−1,00	+0,15	+1,0	+0,45
50	+0,38	−1,1	−1,10	−1,2	−1,40	+0,21	+1,3	+1,0
60	+0,77	−1,4	−1,15	−1,5	−1,70	+0,25	+1,6	+1,6
70	+1,00	−1,7	−1,25	−1,8	−1,90	+0,30	+1,9	+2,2

Influenţa proteinelor şi a coloizilor în general asupra indicatorilor. În prezenţa substanţelor proteice şi a coloizilor în general, comportarea indicatorilor poate fi mult modificată datorită adsorbţiei. Natura indicatorului precum şi sarcina electrică a coloidului joacă un mare rol. Coloizii liofili se comportă din acest punct de vedere foarte asemănător cu proteinele.

În general, dacă coloidul este încărcat pozitiv, se vor folosi indicatori bazici, al căror cation nu va fi deci adsorbit, iar în prezenţa coloizilor încărcaţi negativ, se vor folosi indicatori acizi, al căror anion nu va fi adsorbit şi astfel eroarea de întrebuinţare va fi redusă.

Indicatorul cel mai bun pentru a fi folosit în soluţii proteice este *p*-nitrofenolul.

Pentru a se arăta modificarea comportării unui indicator datorită adsorbţiei sale, se dă ca exemplu violetul de metil într-o suspensie de argilă, care la $p\mathrm{H} = 1{,}5$ este colorat în violet deşi indicatorul la acest $p\mathrm{H}$ este albastru. La $p\mathrm{H} = 0{,}5-1{,}0$ indicatorul este verde; la $p\mathrm{H} = 1{,}5$ este albastru şi la $p\mathrm{H} = 2{,}5$ este violet. În acest caz, de fapt numai argila este colorată în violet (culoarea indicatorului adsorbit), iar soluţia este albastră.

b) *Indicatori acido-bazici de culoare complecşi interni* [33]. S-a observat că mulţi complecşi interni coloraţi rezultaţi prin chelatizarea multor cationi cu indicatori complexometrici metalocromici îşi modifică culoarea sub acţiunea $p\mathrm{H}$-ului. Teoria funcţionării acestor indicatori a fost elaborată de Chalmers şi Miller (1971).

Să considerăm următoarea reacţie de formare a unui complex intern colorat.

$$m\mathrm{M}^{n+} + \mathrm{H}_x\mathrm{I} \rightleftharpoons \mathrm{M}_m\mathrm{H}_{(x-mh)}\mathrm{I}^{m(n-h)+} + mh\mathrm{H}^+,$$

pentru care:

$$K = \frac{[M_mH_{(x-mh)}I^{(m(n-h)+}][H^+]^{mh}}{[M^{n+}]^m \cdot [H_xI]} \qquad (II.38)$$

(h este numărul de protoni înlocuiţi de M^{n+} din molecula H_xI).

Pentru un grad de transformare $\alpha = 50\%$, deci cînd

$[M_mH_{(x-mh)}I^{m(n-h)+}] = [H_xI]$, din expresia (II.38) rezultă:

$$(pH)_{50\%} = pK_{MI} = -\frac{1}{mh}\lg K - \frac{1}{h}\lg [M]. \qquad (II.39)$$

Dacă considerăm şi pentru aceşti indicatori că intervalul de viraj este cuprins între acele valori de pH cărora le corespunde $\alpha = 10\%$ ($[H_xI] = 9[M_mH_{(x-mh)}I]$), respectiv $\alpha = 90\%$ ($[M_mH_{(x-mh)}I] = 9[H_xI]$), se obţine:

$$(pH)_{\alpha=10\%} = \frac{1}{mh}\lg K - \frac{1}{h}\lg [M] - \frac{1}{mh} \qquad (II.40)$$

şi

$$(pH)_{\alpha=90\%} = \frac{1}{mh}\lg K - \frac{1}{h}\lg [M] + \frac{1}{mh} \qquad (II.41)$$

Rezultă aşadar că intervalul de viraj al unui asemenea indicator va fi:

$$(\Delta pH)_{90/10} = \frac{2}{mh}, \qquad (II.42)$$

adică depinde de numărul protonilor înlocuiţi de metal în molecula ligandului.

Dacă $c_M/c_I = r$ şi $c_M \geqslant mc_I$ în cazul unei stabilităţi mari a complexului intern format se poate scrie:

$$[M]_{\alpha=10\%} = c_M - 0{,}1\, mc_I = (r - 0{,}1m)\, c_I \text{ şi}$$

$$[M]_{\alpha=90\%} = c_M - 0{,}9\, mc_I = mc_I = (r - 0{,}9\, m)\, c_I \text{ şi final:}$$

$$(pH)_{\alpha=10\%} = -\frac{1}{mh}\lg K - \frac{1}{h}\lg (r - 0{,}1\, m)\, c_I - \frac{1}{mh}, \qquad (II.43)$$

respectiv:

$$(pH)_{\alpha=90\%} = \frac{1}{mh}\lg K - \frac{1}{h}\lg (r - 0{,}9\, m)\, c_I - \frac{1}{mh} \qquad (II.44)$$

Intervalul de viraj va fi deci:

$$(\Delta pH)_{90/10} = \frac{2}{mh} - \frac{1}{h}\lg \left(\frac{r - 0{,}9m}{r - 0{,}1m}\right), \qquad (II.45)$$

adică va scădea atît cu creşterea raportului $c_M/c_I = r$, cît şi cu creşterea numărului de protoni înlocuiţi, aşa cum se observă şi din datele tabelei 25.

Scanned with OKEN Scanner

Tabela 25

Valorile intervalului de viraj a indicatorilor acido-bazici complecşi interni $c_I = 10^{-5}$ m [33]

h	r	$(\Delta pH)_{90/10}$	
		m = 1	m = 2
1	1	2,95	—
	2	2,24	1,95
	3	2,15	1,37
	4	2,10	1,24
	5	2,08	1,18
	10	2,04	1,08
2	1	1,48	—
	2	1,12	0,98
	3	1,07	0,68
	4	1,05	0,62
	5	1,04	0,59
	10	1,02	0,54
3	1	0,99	—
	2	0,75	0,65
	3	0,72	0,45
	4	0,70	0,41
	5	0,70	0,39
	10	0,68	0,36

În ceea ce priveşte poziţia intervalului de viraj pe scara de pH se observă că aceasta depinde de valoarea constantei de formare a complexului intern K (II. 38) : $K = f(\varepsilon, J, T, pA, pH)$, unde ε este constanta dielectrică (solventul), J—forţa ionică, T — temperatura, pA — exponentul de agent de complexare prezent în sistem (Cl^-, Br^-, I^-, CN^-, SCN^- etc)

Din punctul de vedere al titrării acido-bazice o importanţă aparte o are pH-ul soluţiei. O dată cu scăderea pH-ului, scade K (p.136), dar creşte [M] şi de aceea aşa cum rezultă din (II.39) poziţia intervalului de viraj practic nu se modifică mai ales cînd $c_M/c_I = 1$. Cînd $c_M \geqslant c_I$, [M] se va modifica relativ mai puţin cu pH-ul şi de aceea în acest caz poziţia intervalului de viraj fiind decisă mai mult de K, modificarea acidităţii va avea efecte mai sensibile.

Curba caracteristică a unui asemenea indicator este, evident asemănătoare cu aceea a unui indicator de culoare compus organic (fig. 20).

Funcţionarea acestor indicatori va fi influenţată de prezenţa în soluţie a altor cationi care pot fixa ligandul H_xI precum şi a altor liganzi care pot fixa cationul M^{n+}.

În ceea ce priveşte schimbarea de culoare se poate admite ca fiind valabil în acest caz un mecanism cromoforic referitor la structura moleculei ligan-

dului H_xI peste care se suprapune mai ales formarea cromoforilor proprii complexului intern $M_mH_{(x-mh)}I^{m(n-h)+}$.

Din examinarea relaţiilor matematice care caracterizează global funcţionarea acestor senzori chimici se vede că asemenea sisteme sensibile la variaţia de pH se pot obţine practic pentru întreg domeniul de pH.

În tabelele 26, 27 şi 28 se dă comportarea unor indicatori din această categorie.

Tabela 26

Complecşi interni M^{n+} + roşu de pirogalol (p. 571) [33]

Cationul	c_M înainte de titrare 10^{-5} m	c_I înainte de titrare 10^{-5} m	pH portocaliu	pH roşu (roz)	V ml NaOH 10^{-2} m necesar schimbării culorii
Ni^{2+}	1,03	0,98	5,5	5,9	0,040
Bi^{3+}	1,00	0,98	1,7	2,0	—
Pb^{2+}	1,05	0,98	5,0	5,3	0,034
Ca^{2+}	1,06	0,98	4,2	4,6	0,080
Zn^{2+}	1,13	0,98	5,7	6,1	0,054
Cd^{2+}	1,06	0,98	5,9	6,1	0,020
Cu^{2+}	1,05	0,98	4,5	4,8	0,038
MoO_2^{+}	1,08	0,98	3,2	3,9	0,800
Al^{3+}	1,02	0,98	3,5	3,9	0,37
Tl^{3+}	1,07	0,98	4,9	5,6	0,054

Tabela 27

Complecşi interni M^{n+} + xilenoloranj (p. 573)]33]

Cationul	c_M înainte de titrare 10^{-5} m	c_I înainte de titrare 10^{-5} m	pH galben	pH roşu	V ml NaOH 10^{-2} m necesar pentru viraj
Cu^{2+}	1,05	0,92	4,5	5,0	0,037
Cd^{2+}	1,06	0,92	5,5	5,7	0,010
Ni^{2+}	1,03	0,92	4,2	4,8	0,10
Pb^{2+}	1,05	0,92	3,6	3,9	0,177
Zn^{2+}	1,13	0,92	4,4	4,7	0,038
Bi^{3+}	1,00	0,92	1,1	1,3	—

2. **Indicatori acido-bazici de fluorescenţă.** Indicatorii acido-bazici de fluorescenţă se pot defini ca fiind acele substanţe care-şi modifică fluorescenţa în funcţie de concentraţia în ioni H^+, respectiv în funcţie de pH. Aceşti indicatori prezintă o importanţă deosebită, deoarece se pot utiliza pentru titrări în soluţii colorate şi lucrînd bineînţeles la lumina ultravio-

Tabela 28

Complecși M^{n+} + violet de pirocatechină (p. 571) [33]

Cationul	c_M înainte pe titrare 10^{-3} m	c_I înainte de titrare 10^{-5} m	pH		V ml NaOH 10^{-2} m necesar virajului
			galben	albastru	
Bi^{3+}	1,0	0,93	5,3	6,2	0,062
Ca^{2+}	1,06	0,93	4,7	5,5	0,118
Cu^{2+}	1,05	0,93	5,2	6,0	0,040
Pb^{2+}	1,05	0,93	5,8	6,7	0,060
Al^{3+}	1,02	0,93	4,8	5,2	0,075
Zn^{2+}	1,13	0,93	5,9	6,9	0,071

letă (lampa cu vaporii de mercur). O condiție esențială este ca soluția să nu aibă o fluorescență proprie, identică cu aceea a indicatorului la viraj.

Pentru explicarea apariției fluorescenței în funcție de pH (sau de potențial în cazul indicatorilor redox fluorescenți), se admite că fenomenul se datorește de asemenea modificării structurii chimice, prin apariția unor grupe fluorofore.

În tabela 29 [34] se indică o serie de indicatori de fluorescență și după cum se poate vedea, unii dintre acești indicatori au un interval de viraj mult mai redus decît indicatorii de culoare de pH (fluoresceina, acridina,

Tabela 29

Indicatori de fluorescență [34]

Indicatorul	Intervalul de viraj, pH	Schimbarea culorii de fluorescență	
		de la	la
Benzoflavina	0,3— 1,7	galben	verde
Esculina	1,5— 2,0	incolor	albastru
Eozina	2,5— 4,5	incolor	verde
Morinul (I viraj)	3,1— 4,4	incolor	verde-smarald
Floxina	3,4— 5,0	incolor	galben
Acidul cromotropic	3,5— 4,5	incolor	albastru
Fluoresceina	4,0— 4,5	incolor	verde
Acidul chininic	4,0— 5,0	galben	albastru
Diclorfluoresceina	4,0— 6,0	incolor	verde
Acridina	4,9— 5,1	verde	violet
Chinina (II viraj)	5,0— 6,1	galben	albastru
Umbeliferona	6,5— 7,6	incolor	albastru
β-Metilumbeliferona	7,0— 7,5	incolor	albastru
Acidul cumaric	7,2— 9,0	incolor	verde
Morinul (II viraj)	8,0—10,0	verde-smarald	verde deschis
β-Naftolul	8,6—10,0	incolor	albastru
Chinină (II viraj)	8,5—10,0	violet	incolor
Cumarina	9,8—12,0	verde slab	verde deschis
Acidul α-naftionic	12,0—13,0	albastru	verde
Acidul β-naftionic	12,0—13,0	albastru	violet.

β-metilumbeliferona). De asemenea, ca şi în cazul indicatorilor de culoare, şi între indicatorii fluorescenţi sînt unii care au două intervale de viraj (chinina, morinul).

Funcţionarea normală a unor indicatori de fluorescenţă, este împiedicată în general de prezenţa în soluţie a unor oxidanţi (NO_2^-, NO_3^-), sau reducători (Cl^-, Br^-, I^-) şi de aceea se va încerca pe o probă aparte modul de funcţionare a indicatorilor în aceleaşi condiţii ca şi proba de analizat.

3. **Indicatori de adsorbţie.** Numărul acestor indicatori este foarte redus, totuşi sînt interesanţi şi pot fi folosiţi acolo unde ceilalţi nu dau rezultate bune. Aceşti indicatori se folosesc în prezenţa sării unui metal care la un anumit pH precipită ca hidroxid, suport care adsoarbe indicatorul o dată cu schimbarea culorii. În general, intervalul de viraj este foarte mic şi corespunde cu variaţia de pH în care se formează o cantitate de hidroxid suficient de mare pe care să se fixeze indicatorul în cantitatea necesară pentru a putea fi observată.

Pentru a calcula valoarea de pH la care începe precipitarea hidroxidului, deci pH-ul de apariţie a suportului indicatorului şi la care acesta îşi schimbă culoarea, se consideră disocierea hidroxidului:

$$M(OH)_n \rightleftharpoons M^{n+} + nOH^-,$$

pentru care există produsul de solubilitate $S_{M(OH)_n} = [M^{n+}][OH^-]^n$.

Deoarece $[OH^-] = \frac{P_{H_2O}}{[H^+]}$, după înlocuire se obţine:

$$[H^+] = \sqrt[n]{\frac{[M^{n+}] \cdot P_{H_2O}^n}{S_{M(OH)_n}}}. \qquad (II.46)$$

Rezultă aşadar, că, pentru un anumit suport, pH-ul de schimbare a culorii depinde de concentraţia sării metalice folosite. Prin folosirea diferitelor săruri şi în concentraţie diferită, se poate varia pH-ul de schimbarea culorii acestor indicatori.

Se consideră, de exemplu, că dintr-o soluţie de $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ care conţine 0,5 g substanţă la 100 ml, se adaugă 2 picături (0,05 ml) la 20 ml. Soluţia va avea $[Mg^{2+}] = 6{,}14 \cdot 10^{-5}$ şi pentru începutul precipitării rezultă:

$$[H^+] = \sqrt{\frac{6{,}14 \cdot 10^{-5} \cdot 10^{-28}}{5{,}5 \cdot 10^{-12}}} = 3{,}41 \cdot 10^{-11}, \quad pH = 10{,}47.$$

Schimbarea de culoare a indicatorului va avea loc desigur la un pH ceva mai mare (pH $\approx$ 11,00), deoarece abia în aceste condiţii, aşa cum s-a mai arătat, se formează o cantitate suficient de mare de $Mg(OH)_2$ necesară pentru viraj.

Iată cîteva sisteme de indicare din această categorie. Astfel este galbenul de tiazol (0,3 g indicator şi 0,5 g $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ în 100 ml alcool) care la pH = 11,0 ± 0,15, trece de la galben la roşu, din cauza adsorbţiei pe

$Mg(OH)_2$ care se formează la acest pH (se adaugă 2—4 picături pentru 20 ml soluție).

Un alt indicator din această categorie este și p-nitrobenzen-azorezorcina, care în prezență, de Mg^{2+} la $p\text{H} = 11{,}0 \pm 0{,}15$, trece de la galben la albastru o dată cu adsorbția sa pe hidroxidul de magneziu care se formează. Se folosește o soluție de indicator $10^{-3}m$, într-o soluție de Na_2CO_3 10^{-2} m, din care se adaugă soluției de titrat 3—4 picături, precum și 3—4 picături dintr-o soluție care conține 0,5g $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ la 100 ml apă.

Cu ajutorul acestor indicatori se pot titra cu NaOH acizi care au $K_a \geqslant \geqslant 10^{-8}$ cu o eroare de $\pm$ 0,2% și chiar acizi care au $K = 10^{-9}$ cu o eroare $< \pm$ 0,5%, dozări care sînt imposibile în prezența indicatorilor obișnuiți și cu o asemenea exactitate. Se poate lucra cu NaOH puternic carbonatat. În prezență de Al^{3+}, Zn^{2+} și Mn^{2+} acești doi indicatori amintiți mai sus nu se pot folosi, deoarece o dată cu formarea hidroxizilor acestor metale, indicatorul este adsorbit fără ca ulterior să mai aibă loc o schimbare de culoare.

Tot din această clasă de indicatori fac parte și fluoresceina și eozina care se folosesc la dozarea acizilor tari cu NaOH în prezență de sare de Sn^{2+} sau Pb^{2+}. Soluției de HCl sau de H_2SO_4, în concentrație mai mare decît $7 \cdot 10^{-2}n$, i se adaugă 2—3 picături de soluție 0,5% de fluoresceină (sarea de sodiu) sau de eozină (sarea de sodiu), precum și 2—3 picături dintr-o soluție 5% de $SnCl_2$. În momentul apariției hidroxidului de staniu ($p\text{H} \approx \approx 5{,}5$), soluția se colorează de la verde închis la roșu-gălbui, în cazul fluoresceinei, și de la roșu închis la violet, în cazul eozinei.

Acidul azotic în concentrație mai mare decît $5 \cdot 10^{-2}$ n se poate doza în prezență de $Pb(NO_3)_2$ (1 ml soluție 0,5% pentru 20—40 ml soluție) prin titrare cu NaOH, folosind fluoresceina sau eozina (3—4 picături soluție 0,5% a sării de sodiu). Culoarea trece de la verde la galben în cazul fluorescenei și de la roșu la roz strălucitor în cazul eozinei, o dată cu adsorbția $Pb(OH)_2$ care se formează la $p\text{H} \approx 5{,}5$

În concentrații mai mari decît $2 \cdot 10^{-1}$ m, acidul azotic se poate doza cu NaOH sau cu Na_2CO_3, folosind ca indicator fluoresceina în prezență de urme de $BiONO_3$. Culoarea trece de la verde închis la galben închis, spre galben-roz.

4. **Indicatori turbidimetrici** [35]. Acești indicatori se pot defini ca fiind acele substanțe care-și modifică brusc solubilitatea, respectiv stabilitatea la un anumit pH (scade sau crește). Acești indicatori sînt în general coloizi, respectiv sisteme coloidale, a căror stabilitate scade brusc la un anumit pH, cînd, separîndu-se de faza lichidă, floculează și astfel pot servi pentru observarea sfîrșitului unei titrări prin neutralizare.

Pentru acest scop se folosesc mai ales săruri ale unor acizi slabi sau baze slabe, care în apă se comportă ca „semicoloizi" sau cum se mai spune ca electroliți coloizi și care au un „interval de viraj" deosebit de mic, astfel încît se poate vorbi de un punct de viraj sau de un punct de floculare. Comportarea acestor indicatori ca semicoloizi se manifestă mai ales în apropierea punctului de floculare, cînd faza de dispersie înalt moleculară se află în echilibru cu faza molecular dispersată.

Transformarea, respectiv virajul unui asemenea indicator turbidimetric se poate reprezenta astfel:

$$\underset{\text{dispersie moleculară (soluție limpede)}}{n(Na^+ + I^-)} + \underset{\text{dispersie înalt moleculară (opelescență)}}{n(H^+ + X^-)} \rightleftharpoons (HI)_n + n(Na^+ + X^-).$$

Tabela 30 prezintă o serie dintre acești indicatori turbidimetrici.

Tabela 30

Indicatori turbidimetrici 1—8 [36]; 9—15 [37]

Nr. crt.	Indicatorul	Modul de intrebuințare pentru 25 ml	Interval de viraj
1	3-α-Fenil-β-acetiletil-4-oxicumarină	0,2—0,6 ml soluție alcoolică 0,25%	4,0— 5,0
2	3,3′-Metilen-bis-(4-oxicumarină)	0,2—0,6 ml soluție alcoolică 0,25%	5,4— 5,7
3	2,2′, 4,4′-Tetraoxipimelofenonă	0,2—0,6 ml soluție alcoolică 0,25%	5,5— 5,9
4	Ester propilic al acidului tio-2,4-dioxi-benzoic.	0,2—0,6 ml soluție alcoolică 0,25%	6,0— 7,0
5	2,2′, 4,4′-Tetraoxiazelaifenonă	0,2—0,6 ml soluție alcoolică 0,25%	7,5— 7,8
6	2,2′, 4,4′, 6,6′-Hexaoxiadipofenonă	0,2—0,6 ml soluție alcoolică 0,25%	7,9— 8,4
7	2,2′, 4,4′-Tetraoxiadipofenonă	0,2—0,6 ml soluție alcoolică 0,25%	8,3— 8,5
8	2,2′, 4,4′-Tetraoxisebacifenonă	0,2—0,6 ml soluție alcoolică 0,25%	9,2— 9,6
9	Izonitrozo-acetil-*o*-aminoazobenzen	0,15 ml soluție alcoolică 1%	9,0— 9,23
10	*p*-Toluen-azo-izonitro-acetil-*o*-toluidină	0,25 ml soluție alcoolică 0,5%	9,24— 9,35
11	*m*-Toluen-azo-izonitrozo-acetil-*o*-toluidină	0,3 ml soluție alcoolică 1%	9,30— 9,40
12	Izonitrozo-acetil-p-amino-azobenzen	0,6 ml soluție alcoolică 1%	10,80—11,00
13	*m*-Toluen-azo-izonitrozo-acetil-*m*-toluidină	0,3 ml soluție alcoolică 1%	11,07—11,38
14	*p*-Toluen-azo-izonitrozo-acetil-*m*-toluidină	0,3 ml soluție alcoolică 1%	11,43—11,48
15	*p*-Toluen-azo-izonitrozo-acetil-*p*-toluidină.	0,6 ml soluție alcoolică 1%	11,30—11,47

După cum se vede, unii dintre acești indicatori au *p*H-ul de floculare în domeniu puternic alcalin și se pot folosi pentru titrarea acizilor foarte slabi care au $K_a \approx 10^{-10}$, ca de exemplu, acidul boric, fenolul, acidul arsenios etc.

Determinarea se face în modul următor: substanței solide sau soluției acidului de analizat i se adaugă un exces dintr-o soluție de NaOH care se retitrează apoi cu HCl în prezența indicatorului care are *p*H-ul de opa-

lescență cît mai aproape de pH-ul de hidroliză al sării alcaline a acidului slab. Nici un alt indicator de pH nu s-ar putea folosi pentru titrarea unor acizi atît de slabi ca cei menționați din cauza slabei variații a pH-ului în jurul punctului de echivalență (ΔpH) și de aceea utilizarea indicatorilor turbidimetrici lărgește domeniul de aplicații al titrimetriei.

i. Soluții de comparație

După cum se va vedea în capitolul care tratează despre neutralizarea acizilor slabi cu baze tari și, invers, dacă acidul, respectiv baza, sînt prea slabe, atunci variația pH-ului în jurul punctului de echivalență este foarte mică și utilizarea directă a indicatorilor ar aduce erori prea mari. În aceste cazuri, ca și la titrarea prin deplasare a sărurilor cu o hidroliză slabă, numai utilizarea amestecurilor de indicatori sau a soluțiilor de comparație poate ridica suficient de mult exactitatea titrării.

O soluție de comparație se poate defini în modul următor: este soluția care are același pH ca și soluția care se titrează, la punctul de echivalență, același volum cu aceasta, și care conține același număr de picături din soluția de indicator într-un vas identic și așezat în aceleași condiții pe masa de lucru, adică pe același fond și iluminat în mod identic. Se continuă titrarea pînă cînd culoarea soluției este identică cu aceea a soluției de comparație.

Soluțiile de comparație sînt mai ales soluții tampon, care se pot obține, cu suficientă ușurință pentru un anumit pH. Se calculează care va fi pH-ul la echivalență în titrarea care se efectuează, după care se prepară soluția tampon care să aibă același pH; se adaugă apoi indicatorul și se titrează.

Indicatorul se alege pe cît posibil astfel încît exponentul indicatorului (pK_{HI}) să fie cît mai aproape de pH-ul de echivalență în titrarea care se efectuează sau, cum se mai spune, cît mai aproape de exponentul de titrare. Dacă în tabelele cu indicatori nu este dat exponentul indicatorului (pK_{HI}), se va socoti ca fiind la mijlocul intervalului de viraj.

În tabelele 31, 32, 33 și 34 se dau o serie de soluții tampon cu valorile coresponzătoare ale pH-ului.

Tabela 31

Soluții tampon citrat disodic și HCl [38]

Compoziția amestecului		pH la 18°C	Compoziția amestecului		pH la 18°C	Compoziția amestecului		pH la 18°C
ml citrat 10^{-1} m	ml HCl 10^{-1} m		ml citrat 10^{-1} m	ml HCl 10^{-1} m		ml citrat 10^{-1} m	ml HCl 10^{-1} pH	
0,0	10	1,04	4,5	5,5	3,36	7,0	3,0	4,45
1,0	9	1,17	4,75	5,25	3,53	8,0	2,0	4,65
2,0	8	1,42	5,0	5,0	3,69	9,0	1,0	4,83
3,0	7	1,93	5,5	4,5	3,95	9,5	0,5	4,89
3,33	6,67	2,27	6,0	4,0	4,16	10,0	0,0	4,96
4,0	6,0	2,97						

Tabela 32

Soluția tampon acid citric și Na_2HPO_4 [39]

Compoziția amestecului		pH la 20°C	Compoziția amestecului		pH la 20°C
ml acid citric 10^{-1} m	ml Na_2HPO_4 $2 \cdot 10^{-1}$ m		ml acid citric 10^{-1} m	ml Na_2HPO_4 $2 \cdot 10^{-1}$ m	
19,60	0,40	2,2	9,28	10,72	5,2
18,76	1,24	2,4	8,85	11,15	5,4
17,82	2,18	2,6	8,40	11,60	5,6
16,83	3,17	2,8	7,91	12,09	5,8
15,89	4,11	3,0	7,37	12,63	6,0
15,06	4,94	3,2	6,78	13,22	6,2
14,30	5,70	3,4	6,15	13,85	6,4
13,56	6,44	3,6	5,45	14,55	6,6
12,90	7,10	3,8	4,55	15,45	6,8
12,29	7,71	4,0	3,63	16,47	7,0
11,72	8,28	4,2	2,61	17,39	7,2
11,18	8,82	4,4	1,83	18,17	7,4
10,65	9,35	4,6	1,27	18,73	7,6
10,14	9,86	4,8	0,85	19,15	7,8
9,70	10,30	5,0	0,55	19,45	8,0

Tabela 33

Soluții tampon de H_3BO_3 $10^{-1}m$ în KCl $10^{-1}m$ cu soluție NaOH $10^{-1}m$
Se completează cu apă la 100 ml [40]

Compoziția amestecului		pH la 20°C	Compoziția amestecului		pH la 20°C	Compoziția amestecului		pH la 20°C
ml NaOH	ml H_3BO_3		ml NaOH	ml H_3BO_3		ml NaOH	ml H_3BO_3	
2,61	50	7,8	12,00	50	8,6	32,00	50	9,4
3,97	50	8,0	16,30	50	8,8	36,85	50	9,6
5,90	50	8,2	21,30	50	9,0	40,80	50	9,8
8,50	50	8,4	26,70	50	9,2	43,90	50	10,0

Tabela 34

Soluții tampon din volume egale de H_3PO_4, CH_3COOH și H_3BO_3 cu soluție de NaOH și valorile corespunzătoare ale pH-ului (la 20°C) [41]

La 100 ml soluție care conține volume egale de H_3PO_4 $4 \cdot 10^{-2}m$, CH_3COOH $4 \cdot 10^{-2}m$ și H_3BO_3 $4 \cdot 10^{-2}m$, se adaugă n ml soluție NaOH.

n ml NaOH 10^{-1} m	pH	n ml NaOH 10^{-1} m	pH	n ml NaOH 10^{-1} m	pH	n mol NaOH 10^{-1} m	pH
0,0	1,81	25,0	4,10	50,0	6,80	75,0	9,62
2,5	1,89	27,5	4,35	52,5	7,00	77,5	9,91
5,0	1,98	30,0	4,56	55,0	7,24	80,0	10,38
7,5	2,09	32,5	4,78	57,5	7,54	82,5	10,88
10,0	2,21	35,0	5,02	60,0	7,96	85,0	11,20
12,5	2,36	37,5	5,33	62,5	8,36	87,5	11,40
15,0	2,56	40,0	5,72	65,0	8,69	90,0	11,58
17,5	2,87	42,5	6,09	67,5	8,95	92,5	11,70
20,0	3,29	45,0	6,37	70,0	9,15	95,0	11,82
22,5	3,78	47,5	6,59	72,5	9,37	97,5	11,92

Scanned with OKEN Scanner

j. Alegerea indicatorului la titrarea prin neutralizare

La titrarea prin neutralizare, ca de altfel în orice titrare, indicatorul adăugat în soluție trebuie să-și schimbe culoarea cît mai aproape de punctul de echivalență, respectiv de pH-ul de echivalență. Principala dificultate constă în faptul că indicatorii de pH au, nu un punct de schimbare, ci un interval de schimbare, adică un interval de viraj.

Pentru a alege indicatorul, se procedează întîi la calculul pH-ului la punctul de echivalență, după care, în funcție de eroare admisibilă, se calculează variația pH-ului în jurul punctului de echivalență. Astfel, dacă eroarea admisibilă este e%, se va calcula pH-ul pentru $(100 - e)$% adaos de reactiv și pH-ul pentru $(100 + e)$ % adaos de reactiv. Se ia cazul concret în care $e = 1\%$; atunci se va calcula pH-ul pentru 99% adaos de reactiv și pentru 101% adaos de reactiv. Dacă $\Delta p\text{H} \geqslant 2$ unități de pH, se va putea folosi oricare indicator obișnuit, cu condiția ca intervalul său de viraj să fie cuprins între cele două valori ale pH-ului corespunzătoare celor două momente ale titrării din jurul punctului de echivalență, momente hotărîte de eroarea admisibilă.

Deoarece derivata $d\alpha/dp\text{H}$ are valoarea maximă pentru $\alpha = 50\%$ (fig. 20) (sensibilitatea maximă a senzorului), titrarea va fi nu numai cu atît mai exactă dar și cu atît mai precisă cu cît $p\text{H}_{1/2}$ -ul indicatorului va fi mai aproape de pH-ul de echivalență ($p\text{H}_{1/2}$ este pH-ul la care jumătate din cantitatea de indicator este transformată și se găsește la mijlocul intervalului de viraj).

În caz că nu se găsește un asemenea indicator, atunci va trebui ales un altul care are una dintre limitele intervalului de viraj cuprinsă între cele două valori ale pH-ului din jurul punctului de echivalență. Dacă, de exemplu, cele două valori ale pH-ului corespunzătoare pentru 99% și 101% (eroarea de 1%) sînt 7,8 și 10,2 se vor putea folosi dintre indicatorii din tabela 18, în primul rînd, albastrul de timol și fenolftaleina, apoi acei care au limita superioară a intervalului de viraj cuprinsă între $p\text{H} = 7{,}8 - -10{,}2$ (roșu de fenol, acidul rozolic, roșu de crezol, naftolftaleina, tropeolina 000), precum și acei care au limita inferioară a intervalului de viraj cuprinsă între $p\text{H} = 7{,}8$ pînă la 10,2 (timolftaleina și galbenul de alizarină).

Dacă una din limitele intervalului de viraj al indicatorului este prea aproape de unul din pH-urile din jurul punctului de echivalență (roșu de fenol, acidul rozolic, galben de alizarină), șansele de erori sînt mari, deoarece ochiul observă mai greu schimbarea de culoare la începutul, respectiv la sfîrșitul intervalului de viraj, mai ales pentru indicatorii bicolori.

De aceea, cu cît aceste limite ale intervalului de viraj sînt mai în interiorul intervalului de pH din jurul punctului de echivalență (în funcție de eroarea admisibilă), cu atît șansele ca să nu se depășească eroarea admisibilă vor fi mai mari.

Dacă $\Delta p\text{H} < 2$ unități de pH se vor folosi sau amestecuri de indicatori, sau se va lucra cu soluții de comparație. Dacă $\Delta p\text{H} = 1 - 2$ unități de pH,

se pot folosi indicatori obişnuiţi unicolori, la apariţia sau dispariţia culorii, cu condiţia ca una din limitele intervalului de viraj să fie aproximativ la mijlocul intervalului de pH din jurul punctului de echivalenţă. Astfel, dacă cele două valori ale pH-ului din jurul punctului de echivalenţă la neutralizarea unui acid sînt 7,5 — 9,0 se poate folosi fenolftaleina la apariţia culorii roz (pH = 8,2).

La neutralizarea acizilor slabi cu baze tari, se vor folosi numai indicatori care virează în mediu alcalin, deoarece sarea care rezultă la punctul de echivalenţă, are hidroliză alcalină, iar la neutralizarea unei baze slabe cu un acid tare se vor folosi numai indicatori care virează în mediu acid, deoarece sarea care rezultă la punctul de echivalenţă are hidroliză acidă.

La neutralizarea unui acid tare cu o bază tare, şi invers, se vor folosi indicatori care funcţionează la valori ale pH-ului cît mai aproape de pH-ul neutru, deoarece la punctul de echivalenţă rezultă o sare fără hidroliză (fig. 81 şi 82 din Anexe).

Funcţionarea indicatorilor a căror culoare se schimbă în mediu foarte slab alcalin (pH = 8 — 9) este stînjenită de bioxid de carbon din atmosferă. De exemplu, se observă că soluţia slab roză de fenolftaleină se decolorează destul de repede prin simpla şedere la aer.

Pentru a împiedica acţiunea bioxidului de carbon, adică carbonatarea unei soluţii, se adaugă în vasul de titrare 1—2 ml eter de petrol [42] sau 5—12 ml pentan [43].

k. Eroarea de titrare în titrimetria prin neutralizare

Prin eroare de titrare se înţelege eroarea datorită unui consum în minus sau în plus de reactiv din cauza schimbării culorii indicatorului la un pH înaintea sau după pH-ul de echivalenţă. Pentru calculul acestei erori, în titrimetria prin neutralizare se va lua în considerare totdeauna reacţia care are loc.

1. **Titrarea acizilor tari monovalenţi cu baze tari.** Dacă se titrează un acid tare de concentraţie echivalentă c_{HX}, cu o bază tare, iar indicatorul îşi schimbă culoarea la pH = pT, atunci la acest pH = pT, $[HX]_{netitrat} = 10^{-pT}$. Notînd volumul de la începutul titrării cu V_1, iar la sfîrşitul titrării cu V_2, atunci cantitatea de acid HX netitrat va fi $\frac{V_2 \cdot 10^{-pT}}{1000}$ moli, în timp ce cantitatea iniţială a fost de $\frac{V_1 \cdot c_{HX}}{1\,000}$ moli. Eroarea de titrare va fi deci:

$$E.T. = -100 \frac{V_2 \cdot 10^{-pT}}{V_1 \cdot c_{HX}} \%. \qquad (II.47)$$

Astfel, dacă se titrează HCl, de concentrație inițială 10^{-1} *m*, și volumul este de 50 ml, cu NaOH, în prezență de metiloranj pînă la $pT = 4$, volumul final fiind de 75 ml, eroarea de titrare va fi:

$$E.T. = -100\frac{75 \cdot 10^{-4}}{50 \cdot 10^{-1}} = -0{,}15\%.$$

Dacă se titrează în prezența unui indicator care-și schimbă culoarea în mediu alcalin, atunci va trebui să se ia în considerare excesul de bază, a cărei concentrație va fi $10^{-(14-pT)}$, iar eroarea va fi în plus, adică:

$$E.T. = +100\frac{V_2 \cdot 10^{-(14-pT)}}{V_1 \cdot c_{HX}}\%. \qquad (II.48)$$

Astfel, dacă se titrează HCl (același exemplu) cu NaOH în prezență de fenolftaleină, pînă la roșu, $pT = 9$, eroarea de titrare va fi:

$$E.T. = +100\frac{75 \cdot 10^{-(14-9)}}{50 \cdot 10^{-1}} = +0{,}015\%,$$

Dacă titrarea s-a efectuat la o altă temperatură decît 22°C, în loc de $-\lg P_{H_2O} = 14$ se va lua valoarea $-\lg P_{H_2O}$ corespunzătoare acelei temperaturi, de exemplu, 13,42 pentru 40°C, 12,90 pentru 60°C etc.

2. **Titrarea bazelor tari monovalente cu acizi tari.** Dacă indicatorul își schimbă culoarea în mediu alcalin, eroarea de titrare va fi în minus, și anume:

$$E.T. = -100\frac{V_2 \cdot 10^{-(14-pT)}}{V_1 \cdot c_{NaOH}}\%. \qquad (II.49)$$

Dacă, de exemplu, se titrează NaOH de concentrație inițială $10^{-2}n$ cu HCl, pînă la $pT = 9$ (fenolftaleină), $V_1 = 100$ ml, $V_2 = 110$ ml, eroarea de titrare va fi:

$$E.T. = -100\frac{110 \cdot 10^{-(14-9)}}{100 \cdot 10^{-2}} = -0{,}11\%.$$

Pentru cazul cînd indicatorul își schimbă culoarea în mediu acid, eroarea va fi în plus.:

$$E.T. = +100\frac{V_2 \cdot 10^{-pT}}{V_1 \cdot c_{NaOH}}\%. \qquad (II.50)$$

În același exemplu, în prezență de metiloranj, $pT = 4$:

$$E.T. = +100\frac{110 \cdot 10^{-4}}{100 \cdot 10^{-2}} + 1{,}1\%.$$

3. **Titrarea acizilor slabi monovalenți cu baze tari.** Dacă indicatorul își schimbă culoarea la un pH mai mic decît pH-ul de echivalență, atunci în soluție a rămas acid care încă nu este neutralizat și molecule NaA, astfel încît:

$$K_a = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]}, \text{ de unde } \frac{[HA]}{[A^-]} = \frac{[H^+]}{K_a} = \frac{10^{-pT}}{K_a}.$$

Dacă acidul HA se găsea inițial în concentrație c_{HA}, în volumul V_1, iar la sfîrșitul titrării în volumul V_2, notînd cu $a = [HA]$ la $pH = pT$, atunci:

$$[A^-] = c_{HA} \cdot \frac{V_1}{V_2} - a,$$

și deci:

$$\frac{a}{c_{HA}\frac{V_1}{V_2} - a} = \frac{10^{-pT}}{K_a},$$

de unde:

$$a = \frac{V_1 \cdot c_{HA} \cdot 10^{-pT}}{V_2(K_a + 10^{-pT})} = [HA],$$

adică în volumul V_2 ml sînt $\frac{V_1 \cdot c_{HA} \cdot 10^{-pT}}{1000\ (K_a + 10^{-pT})}$ moli HA.

Raportînd la cantitatea de $\frac{V_1 c_{HA}}{1\,000}$ moli care se găseau la începutul titrării, eroarea de titrare este:

$$E.T. = -100\frac{10^{-pT}}{K_a + 10^{-pT}}\ \%. \qquad \text{(II.51)}$$

La titrarea acidului acetic cu NaOH, de exemplu: $K_a = 1{,}75 \cdot 10^{-5}$, $c_{HA} = 10^{-1}\ m$, $pT = 8{,}0$, $V_1 = 50$ ml, $V_2 = 90$ ml, $t = 22°C$; la echivalență:

$$[H^+] = \sqrt{\frac{P_{H_2O} \cdot K_a}{c}} = \sqrt{\frac{10^{-14} \cdot 1{,}75 \cdot 10^{-5}}{\frac{50}{90} \cdot 10^{-1}}} = 1{,}77 \cdot 10^{-9}$$

și $pH = 8{,}75$ și deci eroarea de titrare va fi:

$$E.T. = -100\frac{10^{-8}}{1{,}75 \cdot 10^{-5} + 10^{-8}} = -5{,}71 \cdot 10^{-2}\ \%.$$

Scanned with OKEN Scanner

În mod cu totul riguros, pentru calculul erorii de titrare ar trebui ca din cantitatea de acid HA care se găsește în soluție la $pH = pT < pH$ de echivalență, să se scadă cantitatea de acid HA care rezultă din hidroliza sării NaA($NaA + H_2O \rightleftharpoons HA + NaOH$), adică va trebui să se ia:

$$[HA]_{titrabil} = [HA]_{total} - [HA]_{hidr.} = a - [HA]_{hidr.}.$$

Cum:

$$[HA]_{hidr.} = [NaOH] = [OH^-] = 10^{-(14-pT)},$$

rezultă:

$$[HA]_{titrabil} = a - 10^{-(14-pT)},$$

adică:

$$\frac{V_2}{1\,000}(a - 10^{-(14-pT)}) \text{ moli}$$

în V_2 ml, cantitate care raportată la $\frac{V_1 \cdot c_{HA}}{1\,000}$ moli care se găseau la începutul titrării, dă expresia erorii de titrare:

$$E.T. = -100\left(\frac{10^{-pT}}{K_a + 10^{-pT}} - \frac{V_2 \cdot 10^{-(14-pT)}}{V_1 \cdot c_{HA}}\right)\%. \qquad (II.51')$$

Astfel, în exemplul de mai sus, riguros se obține:

$$E.T. = -100\left(\frac{10^{-8}}{1{,}75 \cdot 10^{-5} + 10^{-8}} - \frac{90 \cdot 10^{-6}}{50 \cdot 10^{-1}}\right) = -5{,}53 \cdot 10^{-2}\%.$$

Rezultă, așadar, că se poate neglija $[HA]_{hidr.}$, mai ales pentru soluțiile nu prea diluate ($\sim 10^{-1}n$).

Dacă indicatorul își schimbă culoarea după punctul de echivalență ($pT > pH$ de echivalență), atunci pentru calculul erorii de titrare va trebui ca în prealabil să se calculeze excesul de NaOH.

La:

$$pH = pT > -\lg\sqrt{P_{H_2O}}, \quad [OH^-] = 10^{-(14-pT)} = [NaOH].$$

Așadar, în V_2 ml sînt $\frac{V_2 \cdot 10^{-(14-pT)}}{1\,000}$ moli de NaOH, cantitate care raportată la $\frac{V_1 \cdot c_{HA}}{1\,000}$ moli de acid HA existenți la începutul titrării reprezintă o eroare de:

$$E.T. = +100\,\frac{V_2 \cdot 10^{-(14-pT)}}{V_1 \cdot c_{HA}}\%. \qquad (II.52)$$

Astfel dacă în exemplul de mai sus se titrează nu pînă la $pH = 8{,}0$, ci pînă la $pH = 10{,}0$ eroarea de titrare va fi:

$$E.T. = +100\frac{90 \cdot 10^{-4}}{50 \cdot 10^{-1}} = +0{,}18\%.$$

Pentru calculul riguros al erorii de titrare va trebui să se ia:

$$[NaOH]_{titrabil} = [NaOH]_{total} - [NaOH]_{hidr.} = 10^{-(14-pT)} - [NaOH]_{hidr.}.$$

Pentru a calcula $[NaOH]_{hidr.} = x$, se va considera expresia constantei de hidroliză, adică:

$$K_h = \frac{[HA][NaOH]}{[NaA]} = \frac{x \cdot 10^{-(14-pT)}}{\frac{V_1 c_{HA}}{V_2}} = \frac{V_2 \cdot x \cdot 10^{-(14-pT)}}{V_1 \cdot c_{HA}} = \frac{P_{H_2O}}{K_a},$$

de unde:

$$x = \frac{V_1 \cdot c_{HA} \cdot P_{H_2O}}{V_2 K_a \cdot 10^{-(14-pT)}}.$$

Prin urmare, în V_2 ml sînt:

$$\left(\frac{V_2 \cdot 10^{-(14-pT)}}{1\,000} - \frac{V_1 \cdot c_{HA} \cdot P_{H_2O}}{1\,000 K_a \cdot 10^{-(14-pT)}}\right) \text{moli},$$

cantitate care raportată la $\frac{V_1 \cdot c_{HA}}{1\,000}$ moli, ce se găseau la începutul titrării, dă expresia erorii de titrare:

$$E.T. = +100\left(\frac{V_2 \cdot 10^{-(14-pT)}}{V_1 \cdot c_{HA}} - \frac{P_{H_2O}}{K_a \cdot 10^{-(14-pT)}}\right)\%. \qquad (II.52')$$

Pentru exemplul de mai sus, riguros, se obţine:

$$E.T. = +100(1{,}8 \cdot 10^{-3} - 5{,}71 \cdot 10^{-6})\,\% \simeq +0{,}18\%.$$

Rezultă deci că numai la titrarea acizilor foarte slabi ($K_a < 10^{-8}$), are sens să se folosească formula riguroasă.

Pentru calculul erorii la titrarea acizilor slabi cu baze tari, în cazul cînd $pT > pH$-ul de echivalenţă se poate proceda şi altfel.

Deoarece curba de titrare este simetrică în jurul punctului de „schimbare", care practic corespunde cu punctul de echivalenţă, rezultă că la $pT = pH_{echivalenţă} + \Delta pH$, eroarea va fi în plus şi egală cu eroarea la $pT = pH_{echivalenţă} - \Delta pH$, cînd eroarea va fi în minus şi al cărei mod de calculare riguros, ţinînd seama de hidroliză, a fost expus.

Astfel, în cazul exemplului de mai sus, titrînd pînă la $pT = 9{,}50 = 8{,}75 + 0{,}75$, eroarea va fi în plus și egală cu eroarea corespunzătoare titrării pînă la $pT = 8{,}75 - 0{,}75 = 8{,}0$, unde în mod riguros $E.T. = -5{,}53 \cdot 10^{-2}\,\%$. Așadar, la $pT = 9{,}50$ $E.T. = +5{,}53 \cdot 10^{-2}\,\%$.

4. **Titrarea bazelor slabe monovalente cu acizi tari.** Pînă la punctul de echivalență:

$$\frac{[BOH]}{[B^+]} = \frac{[OH^-]}{K_b}$$

și urmînd aceleași raționamente ca și la titrarea acizilor slabi cu baze tari, pentru eroarea de titrare se va obține următoarea formulă:

$$E.T. = -100\frac{10^{-(14-pT)}}{K_b + 10^{-(14-pT)}}\,\%. \qquad (II.53)$$

Astfel la neutralizarea amoniacului ($K_b = 1{,}79 \cdot 10^{-5}$) cu HCl la $p\text{H} = 6$, $V_1 = 50$ ml, $V_2 = 90$ ml, $c_{BOH} = 10^{-1}\ m$, eroarea de titrare va fi:

$$E.T. = -100\frac{10^{-8}}{1{,}79 \cdot 10^{-5} + 10^{-8}} = -5{,}58 \cdot 10^{-2}\,\%.$$

În mod cu totul riguros, pentru calculul erorii de titrare ar trebui ca din cantitatea de BOH, care se găsește în soluție la $p\text{H} = pT > p\text{H}$-ul de echivalență, să se scadă cantitatea de bază BOH care rezultă din hidroliza sării BX($BX + H_2O \rightleftharpoons BOH + HX$).

Urmînd în continuare aceleași raționamente ca și la titrarea acizilor slabi, pentru eroarea de titrare se va obține următoarea formulă:

$$E.T. = -100\left(\frac{10^{-(14-pT)}}{K_b + 10^{-(14-pT)}} - \frac{V_2 \cdot 10^{-pT}}{V_1 \cdot c_{BOH}}\right)\%. \qquad (II.53')$$

Astfel, în exemplul de mai sus, valoarea corectă a erorii de titrare va fi:

$$E.T. = -100(5{,}58 \cdot 10^{-4} - 1{,}8 \cdot 10^{-5})\,\% = 5{,}40 \cdot 10^{-2}\,\%.$$

Rezultă, așadar, că se poate neglija $[BOH]_{hidr.}$ mai ales pentru soluțiile nu prea diluate ($\approx 10^{-1}\ m$).

Dacă indicatorul își schimbă culoarea după punctul de echivalență, deci dacă $pT < p\text{H}$ de echivalență, eroarea de titrare se calculează prin formula:

$$E.T. = +100\frac{V_2 \cdot 10^{-pT}}{V_1 \cdot c_{BOH}}\,\%. \qquad (II.54)$$

Astfel, pentru o titrare a amoniacului pînă la $p\text{H} = 4{,}0$, $V_1 = 50$ ml, $V_2 = 80$ ml

$$E.T. = +100\frac{80 \cdot 10^{-4}}{50 \cdot 10^{-1}} = +0{,}16\%.$$

Considerînd relaţia : $[HX]_{titrabil} = [HX]_{total} - [HX]_{hidr}$, folosind şi în acest caz aceleaşi raţionamente ca şi în cazul titrării acizilor slabi, pentru eroarea de titrare se obţine următoarea expresie :

$$E.T. = + 100\left(\frac{V_2 \cdot 10^{-pT}}{V_1 \cdot c_{BOH}} - \frac{P_{H_2O}}{K_b \cdot 10^{-pT}}\right)\%. \qquad (II.54')$$

Pentru exemplul de mai sus, valoarea corectă a erorii de titrare va fi :

$$E.T. = 100(1{,}6 \cdot 10^{-3} - 5{,}58 \cdot 10^{-6})\% \simeq + 0{,}16\%.$$

Rezultă deci că numai la titrarea bazelor foarte slabe ($K_b < 10^{-8}$) are sens să se folosească formula riguroasă.

5. **Titrarea acizilor polivalenţi cu baze tari.** Se consideră titrarea acidului bivalent H_2A, de concentraţie iniţială c, în volumul V_1, iar la sfîrşitul titrării, volumul este V_2. Dacă indicatorul îşi schimbă culoarea la $pH < pH$-ul de echivalenţă (înaintea punctului de echivalenţă), pentru calculul erorii de titrare, considerînd :

$$K_1 = \frac{[H^+][HA^-]}{[H_2A]}$$

şi deoarece $[NaHA] = [HA^-] = \frac{V_1 c}{V_2} - [H_2A] = \frac{V_1 c - V_2[H_2A]}{V_2}$, după înlocuire se obţine :

$[H_2A]_{tot.} = \frac{10^{-pT}(V_1 c - V_2[H_2A])}{V_2 K_1}$, respectiv $[H_2A]_{tot.} = \frac{V_1 c \cdot 10^{-pT}}{V_2(K_1 + 10^{-pT})}$, adică în V_2 ml sînt $\frac{V_1 c \cdot 10^{-pT}}{1\,000\,(K_1 + 10^{-pT})}$ moli, cantitate care faţă de $\frac{V_1 c}{1\,000}$ moli H_2A, cît era la începutul titrării, reprezintă o eroare de :

$$E.T. = -100\frac{10^{-pT}}{K_1 + 10^{-pT}}\%. \qquad (II.55)$$

În cazul titrării acidului carbonic ($K_1 = 3{,}72 \cdot 10^{-7}$, $K_2 = 5{,}73 \cdot 10^{-11}$) cu NaOH pînă la $pH = 8$, eroarea de titrare va fi :

$$E.T. = -100\frac{10^{-8}}{3{,}72 \cdot 10^{-7} + 10^{-8}} = -2{,}62\%.$$

Şi în acest caz, pentru un calcul riguros al erorii de titrare trebuie ca din cantitatea totală de acid H_2A existentă la $pH = pT$, să se scadă aceea care provine din hidroliza sării NaHA, după reacţia :

$$NaHA + H_2O \rightleftharpoons H_2A + NaOH$$

$$NaOH + NaHA \rightleftharpoons Na_2A + H_2O,$$

Scanned with OKEN Scanner

deci de fapt are loc următoarea reacţie de dismutaţie acido-bazică:

$$2NaHA \rightleftharpoons Na_2A + H_2A,$$

adică $[H_2A]_{titr.} = [H_2A]_{tot} - [H_2A]_{dism.}$

Din dismutaţie rezultă deci cantităţi egale de Na_2A şi de acid H_2A, adică $[H_2A] = [Na_2A] = [A^{2-}]$, iar din:

$$K_2 = \frac{[H^+][A^{2-}]}{[HA^-]} \text{ se obţine } [A^{2-}] = \frac{K_2[HA^-]}{10^{-pT}}.$$

Doarece $[HA^-] = \frac{V_1 c}{V_2} - [H_2A]$ şi $[H_2A]_{tot} = \frac{V_1 c \cdot 10^{-pT}}{V_2(K_1 + 10^{-pT})}$,

după înlocuire se obţine:

$$[HA^-] = \frac{V_1 \cdot c \cdot K_1}{V_2(K_1 + 10^{-pT})}.$$

După înlocuire în formula pentru $[A^{2-}]$ se obţine:

$$[A^{2-}]_{hidr} = \frac{V_1 \cdot c \cdot K_1 K_2}{V_2 \cdot 10^{-pT}(K_1 + 10^{-pT})} [H_2A]_{NaHA}.$$

Cum $[H_2A]_{titr.} = [H_2A]_{tot.} - [H_2A]_{NaHA}$, după înlocuire se obţine:

$$[H_2A]_{titr.} = \left(\frac{V_1 c \cdot 10^{-pT}}{V_2(K_1 + 10^{-pT})} - \frac{V_1 \cdot c \cdot K_1 K_2}{V_2 \cdot 10^{-pT}(K_1 + 10^{-pT})}\right) =$$

$$= \frac{V_1 \cdot c}{V_2}\left(\frac{10^{-pT}}{K_1 + 10^{-pT}} - \frac{K_1 K_2}{10^{-pT}(K_1 + 10^{-pT})}\right),$$

adică

$$\frac{V_1 c}{1\,000}\left(\frac{10^{-pT}}{K_1 + 10^{-pT}} - \frac{K_1 K_2}{10^{-pT}(K_1 + 10^{-pT})}\right) \text{ moli,}$$

cantitate care faţă de $\frac{V_1 c}{1\,000}$ moli H_2A, cît era la începutul titrării, reprezintă o eroare de:

$$E.T. = -100\left(\frac{10^{-pT}}{K_1 + 10^{-pT}} - \frac{K_1 \cdot K_2}{10^{-pT}(K_1 + 10^{-pT})}\right)\%. \qquad (II.55')$$

Astfel, în exemplul de mai sus, eroarea de titrare va fi:

$$E.T. = -100\left(\frac{10^{-8}}{3{,}72 \cdot 10^{-7} + 10^{-8}} - \frac{3{,}72 \cdot 10^{-7} \cdot 5{,}73 \cdot 10^{-11}}{10^{-8}(3{,}72 \cdot 10^{-7} + 10^{-8})}\right) = -2{,}06\%.$$

Scanned with OKEN Scanner

Dacă titrarea are loc pînă la treapta a doua (ultima), pentru eroarea de titrare se va folosi formula (II.51), în care în loc de K_a se va lua K_2, adică

$$E.T. = -100\frac{10^{-pT}}{K_2 + 10^{-pT}}\% \qquad (II.56)$$

respectiv formula (II.51'), adică:

$$E.T. = -100\left(\frac{10^{-pT}}{K_2 + 10^{-pT}} - \frac{V_2 \cdot 10^{-(14-pT)}}{V_1 \cdot c_{H_2A}}\right)\%. \qquad (II.56')$$

În general, formula erorii de titrare în cazul în care indicatorul își schimbă proprietatea considerată înaintea punctului de echivalență, la neutralizarea cu NaOH a unui acid polivalent H_nA sau a unei sări alcaline Na_pH_qA la o treaptă intermediară i, va fi:

$$E.T. = -100\frac{10^{-pT}}{K_i + 10^{-pT}}\%, \qquad (II.57)$$

respectiv:

$$E.T. = -100\left(\frac{10^{-pT}}{K_i + 10^{-pT}} - \frac{K_iK_{i+1}}{10^{-pT}(K_i + 10^{-pT})}\right)\%. \qquad (II.57')$$

În toate aceste cazuri se admite că hidroliza sării $Na_pH_qA (p + q = n)$ este complet împiedicată deci că are loc numai hidroliza sării $Na_{p+1}H_{q-1}A$.

Astfel, pentru titrarea acidului fosforic ($K_1 = 7{,}52 \cdot 10^{-3}$, $K_2 = 6{,}23 \cdot 10^{-8}$, $K_3 = 1{,}3 \cdot 10^{-12}$) sau a fosfatului primar alcalin cu NaOH pînă la fosfat secundar, la $pH = 8{,}5$, eroarea de titrare va fi:

$$E.T. = -100\frac{10^{-8{,}5}}{6{,}23 \cdot 10^{-8} + 10^{-8{,}5}} = -4{,}83\%,$$

respectiv:

$$E.T. = -100\left(\frac{10^{-8{,}5}}{6{,}23 \cdot 10^{-8} + 10^{-8{,}5}} - \frac{6{,}23 \cdot 10^{-8} \cdot 1{,}3 \cdot 10^{-12}}{10^{-8{,}5}(6{,}23 \cdot 10^{-8} + 10^{-8{,}5})}\right) = -4{,}79\%.$$

Pentru titrarea pînă la ultima treaptă, formula erorii de titrare va fi:

$$E.T. = -100\frac{10^{-pT}}{K_n + 10^{-pT}}\%, \qquad (II.58)$$

respectiv:

$$E.T. = -100\left(\frac{10^{-pT}}{K_n + 10^{-pT}} - \frac{V_2 \cdot 10^{-(14-pT)}}{V_1 \cdot c_{H_nA}}\right)\%. \qquad (II.58')$$

Scanned with OKEN Scanner

În acest caz se admite că hidroliza sării $Na_{n-1}HA$ este complet împiedicată și deci că are loc numai hidroliza sării Na_nA.

Astfel, pentru titrarea acidului citric ($K_3 = 4 \cdot 10^{-6}$) cu NaOH la citrat, trisodic, pînă la $pH = 8{,}5$ dacă $c_{H_3A} = 10^{-1}m$, $V_1 = 100$ ml și $V_2 = 130$ ml, eroarea de titrare va fi:

$$E.T. = -100\frac{10^{-8,5}}{4 \cdot 10^{-6} + 10^{-8,5}} = 7{,}89 \cdot 10^{-2}\,\%,$$

respectiv:

$$E.T. = -100\left(\frac{10^{-8,5}}{4 \cdot 10^{-6} + 10^{-8,5}} - \frac{130 \cdot 10^{-(14-8,5)}}{100 \cdot 10^{-1}}\right) \simeq -7{,}89 \cdot 10^{-2}\,\%.$$

Dacă indicatorul își schimbă culoarea la $pH > pH$-ul de echivalență, în soluție sînt ioni A^{2-} formați pe seama excesului de NaOH, astfel încît numărul de ioni A^{2-} va fi egal cu numărul de moli de NaOH adăugați în exces (nu se ia în considerare hidroliza).

Pentru a calcula $[A^{2-}]$, se consideră treapta a doua de disociație a acidului:

$$K_2 = \frac{[H^+][A^{2-}]}{[HA^-]},$$

de unde $[A^{2-}] = [Na_2A] = K_2\frac{[HA^-]}{[H^+]}$.

Deoarece $[HA^-] = [NaHA] = \frac{V_1 \cdot c}{V_2} - [Na_2A] = \frac{V_1 \cdot c}{V_2} - [A^{2-}] = \frac{V_1 \cdot c - V_2[A^{2-}]}{V_2}$, după înlocuire în formula pentru $[A^{2-}]$, adică în $K_2 = \frac{[HA]}{[H^+]} = [A^{2-}]$ se obține

$$[A^{2-}] = \frac{K_2(V_1 \cdot c - V_2[A^{2-}])}{V_2 \cdot 10^{-pT}} \text{ și final:}$$

$$[A^{2-}] = \frac{V_1 \cdot c \cdot K_2}{V_2(K_2 + 10^{-pT})}, \text{ adică în } V_2 \text{ ml sînt } \frac{V_1 \cdot c \cdot K_2}{1\,000(K_2 + 10^{-pT})}$$

moli A^{2-}, cantitate care față de $\frac{V_1 \cdot c}{1\,000}$ moli H_2A, cît era la începutul titrării, reprezintă o eroare de:

$$E.T. = +100\frac{K_2}{K_2 + 10^{-pT}}\,\%. \qquad (II.59)$$

De exemplu, dacă se titrează acidul carbonic cu NaOH pînă la $pH = 9$, eroarea de titrare va fi:

$$E.T. = +100\frac{5{,}73 \cdot 10^{-11}}{5{,}73 \cdot 10^{-11} + 10^{-9}} = +5{,}42\%.$$

Pentru calculul riguros al erorii de titrare va trebui ca din cantitatea totală de A^{2-} să se scadă cantitatea de A^{2-} care rezultă de pe urma dismutației acido-bazice a sării NaHA la $pH = pT > pH$-ul de echivalență:

$$2NaHA \rightleftharpoons Na_2A + H_2A,$$

deci: $[A^{2-}]_{titr.} = [A^{2-}]_{tot.} - [A^{2-}]_{dism.}$

Din reacția de dismutație acido-bazică rezultă că se vor forma cantități egale de H_2A și Na_2A, deci $[A^{2-}]_{NaHA} = [H_2A]$.

Considerînd $K_1 = \frac{[H^+][HA^-]}{[H_2A]}$, se obține $[H_2A] = \frac{10^{-pT}[HA^-]}{K_1}$ și deoarece $[HA^-] = \frac{V_1 c}{V_2} - [A^{2-}] = \frac{V_1 \cdot c - V_2[A^{2-}]}{V_2}$, precum și $[A^{2-}]_{tot.} = \frac{V_1 \cdot c \cdot K_2}{V_2(K_2 + 10^{-pT})}$ (v. mai sus), rezultă: $[HA^-] = \frac{V_1 c \cdot 10^{-pT}}{V_2(K_2 + 10^{-pT})}$. După înlocuire în formula pentru $[H_2A]$, se obține:

$$[H_2A] = \frac{V_1 c \cdot 10^{-2pT}}{V_2 K_1(K_2 + 10^{-pT})} = [A^{2-}]_{dism.},$$

adică $\frac{V_1 \cdot c \cdot 10^{-2pT}}{1\,000 K_1(K_2 + 10^{-pT})}$ moli A^{2-} din dismutația sării NaHA.

Prin urmare, cantitatea de A^{2-} rezultată la titrare cu excesul de NaOH va fi:

$$\frac{V_1 \cdot c \cdot K_2}{1\,000(K_2 + 10^{-pT})} - \frac{V_1 \cdot c \cdot 10^{-2pT}}{1\,000 K_1(K_2 + 10^{-pT})} = \frac{V_1 \cdot c}{1\,000}\left(\frac{K_2}{K_2 + 10^{-pT}} - \frac{10^{-2pT}}{K_1(K_2 + 10^{-pT})}\right)$$

moli, cantitate care față de $\frac{V_1 \cdot c}{1\,000}$ moli H_2A, cît era la începutul titrării, reprezintă o eroare de:

$$E.T. = +100\frac{K_2}{K_2 + 10^{-pT}} - \frac{10^{-2pT}}{K_1(K_2 + 10^{-pT})}\,\%. \qquad (II.59')$$

Astfel, în exemplul de mai sus, eroarea de titrare va fi:

$$E.T. = +100\left(\frac{5{,}73 \cdot 10^{-11}}{5{,}73 \cdot 10^{-11} + 10^{-9}} - \frac{10^{-18}}{3{,}72 \cdot 10^{-7}(5{,}73 \cdot 10^{-11} + 10^{-9})}\right) = +5{,}17\%.$$

Dacă se titrează cu NaOH un acid polivalent sau o sare alcalină Na_pH_qA la o treaptă intermediară i, formula erorii de titrare va fi:

$$E.T = +100\frac{K_{i+1}}{K_{i+1} + 10^{-pT}}\,\%, \qquad (II.60)$$

respectiv:

$$E.T. = +100\left(\frac{K_{i+1}}{K_{i+1}+10^{-pT}} - \frac{10^{-2pT}}{K_i(K_{i+1}+10^{-pT})}\right)\%. \qquad (II.60')$$

De exemplu, dacă se titrează acidul fosforic sau fosfatul primar alcalin cu NaOH pînă la $pH = 10$, eroarea de titrare va fi:

$E.T. = +100\,\frac{1{,}3\cdot10^{-12}}{1{,}3\cdot10^{-12}+10^{-10}} + 1{,}28\,\%$ ($-1{,}28\,\%$ pentru titrarea Na_3PO_4 cu HCl pînă la Na_2HPO_4), respectiv:

$$E.T. = +100\left(\frac{1{,}3\cdot10^{-12}}{1{,}3\cdot10^{-12}+10^{-10}} - \frac{10^{-20}}{6{,}23\cdot10^{-8}(1{,}3\cdot10^{-12}+10^{-10})}\right) =$$

$$= +1{,}12\%\ (-1{,}12\%\ \text{pentru}\ Na_3PO_4).$$

Pentru titrarea pînă la ultima treaptă, se va calcula eroarea de titrare cu formula (II.52), în care în loc de c_{HA} se va lua c_{H_nA}, adică:

$$E.T. = +100\,\frac{V_2\cdot10^{-(14-pT)}}{V_1\cdot c_{H_nA}}\%, \qquad (II.61)$$

respectiv formula (II.52'), însă în care în loc de K_a și c_{HA} se va lua K_n, respectiv c_{H_nA}.

$$E.T. = +100\left(\frac{V_2\cdot10^{-(14-pT)}}{V_1\cdot c_{H_nA}} - \frac{P_{H_2O}}{K_n\cdot10^{-(14-pT)}}\right)\%. \qquad (II.61')$$

Dacă titrarea s-a efectuat la o altă temperatură decît 22°C, așa după cum s-a mai arătat, în loc de $-\lg P_{H_2O}=14$ se va lua valoarea $-\lg P_{H_2O}$ corespunzătoare acelei temperaturi, de exemplu 13,42 pentru 40°C, 12,90 pentru 60°C etc.

6. Titrarea bazelor polivalente cu acizi tari. Pentru titrarea bazelor, polivalente, folosind considerațiile arătate la titrarea acizilor polivalenți, se obțin aceleași formule, în care, evident, în loc de 10^{-pT} se va lua $10^{-(14-pT)}$, iar în loc de $10^{-(14-pT)}$ se va lua 10^{-pT}.

Astfel, pentru titrarea unei baze polivalente $B(OH)_n$ sau a unei sări bazice $B(OH)_pX_q$ cu HCl la o treaptă intermediară i și $pH = pT > pH$-ul de echivalență, eroarea de titrare va fi:

$$E.T. = -100\,\frac{10^{-(14-pT)}}{K_i+10^{-(14-pT)}}\%, \qquad (II.62)$$

respectiv:

$$E.T. = -100\left(\frac{10^{-(14-pT)}}{K_i+10^{-(14-pT)}} - \frac{K_iK_{i+1}}{10^{-(14-pT)}(K_i+10^{-(14-pT)})}\right)\%. \qquad (II.62')$$

Astfel, pentru titrarea chininei ($K_1 = 1{,}0 \cdot 10^{-6}$, $K_2 = 1{,}35 \cdot 10^{-10}$, cu HCl la $p\text{H} = 6{,}5$ (la echivalență $p\text{H} = 6{,}07$), se obține:

$$E.T. = -100\,\frac{10^{-7,5}}{10^{-6} + 10^{-7,5}} = -3{,}07\%,$$

respectiv:

$$E.T. = -100\left(\frac{10^{-7,5}}{10^{-6} + 10^{-7,5}} - \frac{10^{-6} \cdot 1{,}35 \cdot 10^{-10}}{10^{-7,5}(10^{-6} + 10^{-7,5})}\right) = -2{,}65\%.$$

Pentru titrarea la o treaptă intermediară i și $p\text{H} = pT < p\text{H}$-ul de echivalență, eroarea de titrare va fi:

$$E.T. = +100\,\frac{K_{i+1}}{K_{i+1} + 10^{-(14 - pT)}}\ \%, \qquad \text{(II.63)}$$

respectiv:

$$E.T. = +100\left(\frac{K_{i+1}}{K_{i+1} + 10^{-(14-pT)}} - \frac{10^{-2(14 - pT)}}{K_i\left(K_{i+1} + 10^{-(14-pT)}\right)}\right)\ \%. \qquad \text{(II.63')}$$

De exemplu, pentru aceeași titrare, dar condusă pînă la $p\text{H} = 5{,}5$, eroarea de titrare va fi:

$$E.T. = +100\,\frac{1{,}35 \cdot 10^{-10}}{1{,}35 \cdot 10^{-10} + 10^{-8,5}} = +4{,}1\%,$$

respectiv:

$$E.T. = +100\left(\frac{1{,}35 \cdot 10^{-10}}{1{,}35 \cdot 10^{-10} + 10^{-8,5}} - \frac{10^{-17}}{10^{-6}(1{,}35 \cdot 10^{-10} - 10^{-8,5})}\right) = +3{,}8\%.$$

În cazul titrării pînă la ultima treaptă la $p\text{H} = pT > p\text{H}$-ul de echivalență, pentru eroarea de titrare se va folosi formula (II.53), în care în loc de K_b se va lua K_n, adică:

$$E.T. = -100\,\frac{10^{-(14-pT)}}{K_n + 10^{-(14-pT)}}\ \%, \qquad \text{(II.64)}$$

respectiv formula (II.53') în care în loc de K_b se va lua K_n, adică:

$$E.T. = -100\left(\frac{10^{-(14-pT)}}{K_n + 10^{-(14-pT)}} - \frac{V_2 \cdot 10^{-pT}}{V_1 \cdot c_{B(OH)_n}}\right)\ \%. \qquad \text{(II.64')}$$

Astfel, pentru titrarea etilendiaminei ($K_1 = 2{,}88 \cdot 10^{-5}$, $K_2 = 8{,}71 \cdot 10^{-8}$), la $p\text{H} = 4{,}50$ dacă $V_1 = 30$ ml, $V_2 = 130$ ml și $c_{B(OH)_2} = 10^{-1}$ m (la echivalență $p\text{H} = 4{,}29$), eroarea de titrare va fi:

$$E.T. = -100\,\frac{10^{-9,5}}{8{,}71 \cdot 10^{-8} + 10^{-9,5}} = -0{,}39\%,$$

respectiv:

$$E.T. = -100\left(\frac{10^{-9,5}}{8,71 \cdot 10^{-8} + 10^{-9,5}} - \frac{130 \cdot 10^{-4,5}}{30 \cdot 10^{-1}}\right) = -0,25\%.$$

Dacă titrarea bazei polivalente este condusă pînă la ultima treaptă la $pH = pT < pH$-ul de echivalenţă, pentru eroarea de titrare se va folosi formula (II.54), în care în loc de c_{BOH} se va lua $c_{B(OH)_n}$ adică:

$$E.T. = +100\frac{V_2 \cdot 10^{-pT}}{V_1 \cdot c_{B(OH)_n}}\ \%, \qquad \text{(II.65)}$$

respectiv formula (II.54') în care în loc de K_b se va lua K_n, adică:

$$E.T. = +100\left(\frac{V_2 \cdot 10^{-pT}}{V_1 \cdot c_{B(OH)_n}} - \frac{P_{H_2O}}{K_n \cdot 10^{-pT}}\right)\%. \qquad \text{(II.65')}$$

De exemplu, pentru aceeaşi titrare, dar condusă pînă la $pH = 3,8$ eroarea de titrare va fi:

$$E.T. = +100\frac{130 \cdot 10^{-3,8}}{30 \cdot 10^{-1}} = +0,67\%,$$

respectiv:

$$E.T. = +100\left(\frac{130 \cdot 10^{-3,8}}{30 \cdot 10^{-1}} - \frac{10^{-14}}{8,71 \cdot 10^{-8} \cdot 10^{-3,8}}\right) = +0,60\%.$$

7. Titrarea acizilor slabi cu baze slabe. Dacă indicatorul îşi schimbă culoarea la un pH mai mic decît pH-ul de echivalenţă, atunci în soluţie a rămas acid HA şi sare BA, astfel încît

$$K_a = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]}, \text{ de unde } \frac{[HA]}{[A^-]} = \frac{10^{-pT}}{K_a}.$$

Dacă acidul se găsea iniţial în concentraţie c_{HA} în volumul V_1, iar la sfîrşitul titrării volumul este V_2, se obţine:

$$\frac{[HA]}{\frac{V_1 \cdot c_{HA}}{V_2} - [HA]} = \frac{10^{-pT}}{K_a} = \frac{a}{\frac{V_1 \cdot c_{HA}}{V_2} - a}.$$

şi deci:

$$a = \frac{V_1 \cdot c_{HA} \cdot 10^{-pT}}{V_2(K_a + 10^{-pT})} = [HA],$$

adică în volumul V_2 se găsesc $\frac{V_1 \cdot c_{HA} \cdot 10^{-pT}}{1000(K_a + 10^{-pT})}$ moli HA, cantitate care față de $\frac{V_1 c_{HA}}{1\,000}$ moli, cît era la începutul titrării, reprezintă o eroare de:

$$E.T. = -100 \frac{10^{-pT}}{K_a + 10^{-pT}} \%. \qquad \text{(II.66)}$$

Astfel în cazul titrării acidului acetic cu NH_4OH ($K_a = 1{,}75 \cdot 10^{-5}$), dacă $c = 10^{-1}\ m$, $V_1 = 50$ ml, $V_2 = 80$ ml și $pT = 6{,}5$ eroarea de titrare va fi:

$$E.T. = -100 \frac{10^{-6,5}}{1{,}75 \cdot 10^{-5} + 10^{-6,5}} = -1{,}78\%.$$

În mod riguros, pentru calculul erorii de titrare ar trebui ca din cantitatea de acid HA, care se găsește în soluție la $pH = pT < pH$-ul de echivalență, să se scadă cantitatea de acid HA care rezultă din hidroliza sării BA(BA + $H_2O \rightleftharpoons$ HA + BOH).

Prin urmare:

$$[HA]_{titr.} = [HA]_{tot.} - [HA]_{hidr.} = a - x.$$

Pentru calculul $[HA]_{hidr.}$, considerăm formula (II.22'), pentru constanta de hidroliză, adică:

$$K_h = \frac{[BOH][HA]_{tot.}}{[B^+][A^-]} = \frac{P_{H_2O}}{K_a \cdot K_b} = \frac{[HA]_{hidr.}[HA]_{tot.}}{\left(\frac{V_1 \cdot c_{HA}}{V_2} - [HA]_{hidr.}\right)^2} = \frac{x \cdot a}{\left(\frac{V_1 \cdot c_{HA}}{V_2} - x\right)^2}$$

$$([BOH]_{hidr.} = [HA]_{hidr.} = x).$$

Pentru soluții nu prea diluate $x \ll \frac{V_1 c_{HA}}{V_2}$, astfel încît:

$$x = \frac{V_1^2 c_{HA}^2 \cdot P_{H_2O}}{a \cdot V_2^2 \cdot K_a \cdot K_b}.$$

După înlocuirea: $a = \frac{V_1 \cdot c_{HA} \cdot 10^{-pT}}{V_2(K_a + 10^{-pT})} = [HA]_{tot.}$ se obține:

$$x = \frac{V_1 c_{HA} \cdot P_{H_2O}(K_a + 10^{-pT})}{V_2 \cdot K_a \cdot K_b \cdot 10^{-pT}} = [HA]_{hidr.}.$$

Prin urmare:

$$[HA]_{titr.} = \frac{V_1 c_{HA}}{V_2}\left[\frac{10^{-pT}}{K_a + 10^{-pT}} - \frac{P_{H_2O}(K_a + 10^{-pT})}{K_a \cdot K_b \cdot 10^{-pT}}\right],$$

Scanned with OKEN Scanner

adică:

$$\frac{V_1 c_{HA}}{1\,000}\left[\frac{10^{-pT}}{K_a + 10^{-pT}} - \frac{P_{H_2O}(K_a + 10^{-pT})}{K_a \cdot K_b \cdot 10^{-pT}}\right] \text{moli HA}_{titr.},$$

cantitate care faţă de $V_1 c_{HA}/1000$ moli cît era la începutul titrării reprezintă o eroare de titrare de:

$$E.T. = -100\left[\frac{10^{-pT}}{K_a + 10^{-pT}} - \frac{P_{H_2O}(K_a + 10^{-pT})}{K_a \cdot K_b \cdot 10^{-pT}}\right]\%. \qquad (II.66')$$

Astfel în exemplul de mai sus, eroarea de titrare va fi:

$$E.T. = -100\left[\frac{10^{-6,5}}{1,75 \cdot 10^{-5} + 10^{-6,5}} - \frac{10^{-14}(1,75 \cdot 10^{-5} + 10^{-6,5})}{1,75 \cdot 10^{-5} \cdot 1,79 \cdot 10^{-5} \cdot 10^{-6,5}}\right] = -1,60\%.$$

Dacă indicatorul îşi schimbă culoarea după punctul de echivalenţă, atunci pentru calculul erorii de titrare va trebui ca în prealabil să se calculeze excesul de BOH.

Considerînd: $K_b = \frac{[B^+][OH^-]}{[BOH]}$, respectiv $\frac{[BOH]}{[B^+]} = \frac{[OH^-]}{K_b} = \frac{10^{-(14-pT)}}{K_b}$, şi urmînd aceleaşi raţionamente ca pentru cazul $pT < p$H-ul de echivalenţă, se obţine pentru eroarea de titrare următoarea formulă:

$$E.T. = +100\,\frac{10^{-(14-pT)}}{K_b + 10^{-(14-pT)}}\%. \qquad (II.67.)$$

Astfel, dacă se titrează acidul acetic cu NH_4OH pînă la pH $= 7,5$, pentru $c_{HA} = 10^{-1}$ m, $V_1 = 50$ ml, $V_2 = 80$ ml, eroarea de titrare va fi:

$$E.T. = +100\,\frac{10^{-6,5}}{1,79 \cdot 10^{-5} + 10^{-6,5}} = +1,74\%.$$

În mod riguros, pentru calculul erorii de titrare ar trebui şi în acest caz ca din cantitatea totală de BOH care se găseşte în soluţie la pH $= pT >$ $> p$H-ul de echivalenţă să se scadă cantitatea de bază BOH care rezultă din hidroliza sării BA:

$$[BOH]_{titr.} = [BOH]_{tot.} - [BOH]_{hidr.}.$$

Pentru a calcula $[BOH]_{hidr.}$ se consideră formula pentru constanta de hidroliză, adică:

$$K_h = \frac{[BOH]_{tot}[HA]}{[B^+][A^-]} = \frac{P_{H_2O}}{K_a \cdot K_b} = \frac{[BOH]_{tot.}[BOH]_{hidr.}}{\left(\frac{V_1 \cdot c_{HA}}{V_2} - [BOH]_{tot.}\right)^2} = \frac{b \cdot y}{\left(\frac{V_1 c}{V_2} - b\right)^2},$$

$$([BOH]_{hidr.} = [HA]_{hidr.} = y \text{ şi } [BOH]_{tot.} = b).$$

Urmînd în continuare aceeaşi cale ca şi pentru $pT < p$H-ul de echivalenţă şi avînd în vedere că $[BOH]_{tot.} = \frac{V_1 \cdot c_{HA} \cdot 10^{-(14-pT)}}{V_2(K_b + 10^{-(14-pT)})}$, pentru eroarea de titrare se obţine formula:

$$E.T. = + 100\left[\frac{10^{-(14-pT)}}{K_b + 10^{-(14-pT)}} - \frac{P_{H_2O}(K_b + 10^{-(14-pT)})}{K_a \cdot K_b \cdot 10^{-(14-pT)}}\right] \%. \quad (II.67')$$

Astfel, în exemplul de mai sus, eroarea de titrare va fi:

$$E.T. = + 100\left[\frac{10^{-6,5}}{1,79 \cdot 10^{-5} + 10^{-6,5}} - \frac{10^{-14}(1,79 \cdot 10^{-5} + 10^{-6,5})}{1,75 \cdot 10^{-5} \cdot 1,79 \cdot 10^{-5} \cdot 10^{-6,5}}\right] =$$

$$= + 1,56\%.$$

8. **Titrarea bazelor slabe cu acizi slabi.** Pentru calculul erorii de titrare la pH $= pT > p$H-ul de echivalenţă se folosesc aceleaşi consideraţii ca în cazul titrării acizilor slabi cu baze slabe, însă în mod evident se va calcula iniţial [BOH], iar formula erorii de titrare va fi:

$$E.T. = - 100\frac{10^{-(14-pT)}}{K_b + 10^{-(14-pT)}} \%. \quad (II.68.)$$

Astfel, în cazul titrării hidroxidului de amoniu ($K_b = 1,79 \cdot 10^{-5}$) cu acid acetic pînă la pH $= 7,5$ eroarea de titrare va fi:

$$E.T. = - 100\frac{10^{-6,5}}{1,79 \cdot 10^{-5} + 10^{-6,5}} = - 1,74\%.$$

În mod riguros va trebui ca din cantitatea de BOH să se scadă cantitatea de BOH rezultată din hidroliza sării BA(BA + $H_2O \rightleftharpoons$ BOH + HA), deci:

$$[BOH]_{titr.} = [BOH]_{tot.} - [BOH]_{hidr.}.$$

Formula erorii de titrare va fi:

$$E.T. = - 100\left[\frac{10^{-(14-pT)}}{K_b + 10^{-(14-pT)}} - \frac{P_{H_2O}(K_b + 10^{-(14-pT)})}{K_a \cdot K_b \cdot 10^{-(14-pT)}}\right] \%, \quad (II.68')$$

Astfel, în exemplul de mai sus, eroarea de titrare va fi:

$$E.T. = - 100\left[\frac{10^{-6,5}}{1,79 \cdot 10^{-5} \cdot 10^{-6,5}} - \frac{10^{-14}(1,79 \cdot 10^{-5} + 10^{-6,5})}{1,75 \cdot 10^{-5} \cdot 1,79 \cdot 10^{-5} \cdot 10^{-6,5}}\right] = - 1,56\%.$$

Dacă indicatorul îşi schimbă culoarea după punctul de echivalenţă, deci dacă $pT < p$H-ul de echivalenţă, eroarea de titrare se va calcula din excesul de acid slab HA şi va fi:

$$E.T. = + 100\frac{10^{-pT}}{K_a + 10^{-pT}} \%. \quad (II.69)$$

Astfel, dacă se titrează NH_4OH cu acid acetic pînă la $pH = 6,5$, eroarea va fi:

$$E.T. = + 100 \frac{10^{-6,5}}{1,75 \cdot 10^{-5} + 10^{-6,5}} = + 1,78\%.$$

În mod riguros va trebui însă să se ţină seama şi de HA provenit din hidroliza sării BA; formula pentru eroarea de titrare va fi:

$$E.T. = + 100 \left[\frac{10^{-pT}}{K_a + 10^{-pT}} - \frac{P_{H_2O}(K_a + 10^{-pT})}{K_a \cdot K_b \cdot 10^{-pT}} \right] \%. \qquad (II.69')$$

Astfel, în exemplul de mai sus, eroarea de titrare va fi:

$$E.T. = + 100 \left[\frac{10^{-6,5}}{1,75 \cdot 10^{-5} + 10^{-6,5}} - \frac{10^{-14}(1,75 \cdot 10^{-5} + 10^{-6,5})}{1,75 \cdot 10^{-5} \cdot 1,79 \cdot 10^{-5} \cdot 10^{-6,5}} \right] = + 1,60\ \%$$

9. **Titrarea cu acizi tari a sărurilor alcaline ale acizilor slabi pînă la acid liber.** Reacţia generală de titrare va fi:

$$Na_pH_qA + pHCl = H_nA + pNaCl \ (p + q = n).$$

În cazul unei sări alcaline a unui acid slab monovalent reacţia de titrare va fi:

$$NaA + HCl = HA + NaCl.$$

Dacă indicatorul îşi schimbă culoarea înaintea punctului de echivalenţă, deci dacă $pT > p$H-ul de echivalenţă,

considerînd $K_a = \frac{[A^-][H^+]}{[HA]}$, se obţine: $\frac{[HA]}{[A^-]} = \frac{[H^+]}{K_a} = \frac{10^{-pT}}{K_a}$.

Dacă sarea NaA se găsea iniţial în concentraţie c_{NaA} în volumul V_1, iar la sfîrşitul titrării în volumul V_2, atunci:

$$[HA] = \frac{V_1 \cdot c_{NaA}}{V_2} - [NaA],$$

respectiv:

$$\frac{\frac{V_1 \cdot c_{NaA}}{V_2} - [NaA]}{[NaA]} = \frac{10^{-pT}}{K_a},$$

de unde

$$[NaA] = \frac{V_1 \cdot c_{NaA} \cdot K_a}{V_2(K_a + 10^{-pT})},$$

adică în volumul V_2 ml sînt $\frac{V_1 \cdot c_{NaA} \cdot K_a}{1000(K_a + 10^{-pT})}$ moli NaA, care față de $\frac{V_1 \cdot c_{NaA}}{1\,000}$ moli, cît era la începutul titrării, reprezintă o eroare de titrare de:

$$E.T. = -100 \cdot \frac{K_a}{K_a + 10^{-pT}} \%. \qquad (II.70)$$

Astfel, dacă se titrează cianura de potasiu ($K_a = 7{,}2 \cdot 10^{-10}$) cu HCl pînă la pH = 7, eroarea de titrare va fi:

$$E.T. = -100 \frac{7{,}2 \cdot 10^{-10}}{7{,}2 \cdot 10^{-10} + 10^{-7}} = -0{,}71\%.$$

În cazul unei sări alcaline a unui acid slab polivalent, adică Na_pH_qA, așa cum s-a arătat, reacția de titrare va fi:

$$Na_pH_qA + pHCl = H_nA + pNaCl.$$

$p + q = n$, deci dacă $q = 0$, avem o sare de forma Na_nA, adică reacția

$$Na_nA + nHCl = H_nA + nNaCl,$$

Considerînd $K_1 = \frac{[H^+][H_{n-1}A^-]}{[H_nA]}$, se obține $\frac{[H_nA]}{[H_{n-1}A^-]} = \frac{[H^+]}{K_1} = \frac{10^{-pT}}{K_1}$.

Folosind aceleași considerații ca pentru sarea NaA, se obține pentru eroarea de titrare formula:

$$E.T. = -100 \frac{K_1}{K_1 + 10^{-pT}} \%. \qquad (II.70')$$

Astfel, în cazul titrării Na_2CO_3 cu HCl pînă la pH = 5, eroarea de titrare va fi:

$$E.T. = -100 \frac{3{,}72 \cdot 10^{-7}}{3{,}72 \cdot 10^{-7} + 10^{-5}} = -3{,}58\%.$$

Pentru un calcul riguros al erorii de titrare trebuie să se țină seama că o parte din sarea NaA este hidrolizată ($NaA + H_2O \rightleftharpoons HA + NaOH$), deci: $[NaA]_{hidr.} = [HA]_{hidr.}$ astfel încît: $[NaA]_{itr.} = [NaA]_{din\ soluție} + [HA]_{hidr.} = [NaA]_{din\ soluție} + [HA]_{hidr.} = b + x$.

Pentru a calcula $[HA]_{hidr.}$ considerăm formula pentru constanta de hidroliză:

$$K_h = \frac{[HA]_{total}[NaOH]}{[A^-]} = \frac{\left(\frac{V_1 \cdot c_{NaA}}{V_2} - [NaA]\right)[NaOH]}{[NaA]} = \frac{\left(\frac{V_1 \cdot c_{NaA}}{V_2} - b\right)x}{b} =$$

$$= \frac{P_{H_2O}}{K_a}$$

$$([NaOH]_{hidr} = [HA]_{hidr.}).$$

din care:

$$x = \frac{b \cdot P_{H_2O}}{K_a\left(\frac{V_1 \cdot c_{NaA}}{V_2} - b\right)}.$$

După înlocuirea lui $b = [NaA]$ cu valoarea sa dedusă anterior, adică $b = [NaA] = \frac{V_1 \cdot c_{NaA} \cdot K_a}{V_2(K_a + 10^{-pT})}$, se obţine:

$$x = \frac{P_{H_2O}}{10^{-pT}} = [NaA].$$

Prin urmare:

$$[NaA]_{titr.} = \frac{V_1 \cdot c_{NaA} \cdot K_a}{V_2(K_a + 10^{-pT})} + \frac{P_{H_2O}}{10^{-pT}},$$

adică $\left(\frac{V_1 \cdot c_{NaA} \cdot K_a}{1\,000(K_a + 10^{-pT})}\right) + \left(\frac{V_2 \cdot P_{H_2O}}{1\,000 \cdot 10^{-pT}}\right)$ moli NaA, cantitate care faţă de $\frac{V_1 \cdot c_{NaA}}{1\,000}$ moli, cît era la începutul titrării, reprezintă o eroare de titrare de:

$$E.T. = -100\left(\frac{K_a}{K_a + 10^{-pT}} + \frac{V_2 \cdot P_{H_2O}}{V_1 \cdot c_{NaA} \cdot 10^{-pT}}\right)\%. \qquad (II.70'')$$

În cazul titrării unei sări de tipul $Na_pH_qA (p + q = 0)$ sau de tipul Na_nA de concentraţie c, formula erorii de titrare va fi:

$$E.T. = -100\left(\frac{K_1}{K_1 + 10^{-pT}} + \frac{V_2 \cdot P_{H_2O}}{V_1 \cdot c \cdot 10^{-pT}}\right)\%. \qquad (II.70''')$$

Astfel, în cazul titrării KCN, din exemplul de mai sus, dacă $c = 10^{-1}\ m$, $V_1 = 50$ ml şi $V_2 = 100$ ml, eroarea de titrare va fi:

$$E.T. = -100\left(\frac{7{,}2 \cdot 10^{-10}}{7{,}2 \cdot 10^{-10} + 10^{-7}} + \frac{100 \cdot 10^{-14}}{50 \cdot 10^{-1} \cdot 10^{-7}}\right) \simeq -0{,}71\%.$$

Corecţia de hidroliză în acest caz este de $+2 \cdot 10^{-4}$ %.

Pentru al doilea exemplu (titrarea Na_2CO_3), dacă $c = 10^{-1}\ m$, $V_1 = 50$ ml şi $V_2 = 100$ ml, eroarea de titrare va fi:

$$E.T. = -100\left(\frac{3{,}72 \cdot 10^{-7}}{3{,}72 \cdot 10^{-7} + 10^{-5}} + \frac{100 \cdot 10^{-14}}{50 \cdot 10^{-1} \cdot 10^{-5}}\right) = -3{,}58\%.$$

Corecţia de hidroliză este în acest caz de $+2 \cdot 10^{-6}$ %.

În general această corecție este foarte mică, deoarece în cazul acestor titrări, întotdeauna $pT < 7$, astfel încît întotdeauna $\frac{P_{H_2O}}{10^{-pT}} < 10^{-7}$ și chiar dacă $\frac{V_2}{V_1 c} = 10^{-3}$, corecția de eroare va fi cel mult de +0,01%, adică neglijabilă.

Dacă indicatorul își schimbă culoarea după punctul de echivalență, deci dacă $pT < p$H-ul de echivalență, pentru calculul erorii de titrare va trebui ca în prealabil să se calculeze excesul de HCl.

La $p\text{H} = pT, [\text{H}^+] = 10^{-pT} = [\text{HCl}]$, adică în V_2 ml sînt $\frac{V_2 \cdot 10^{-pT}}{1\,000}$ moli HCl, cantitate care față de $\frac{V_1 c}{1\,000}$ moli sare Na_pH_qA (sau Na_nA), cît era la începutul titrării, reprezintă o eroare de titrare de:

$$E.T. = +100 \frac{V_2 \cdot 10^{-pT}}{V_1 \cdot c}\,\%. \qquad \text{(II.71)}$$

Astfel, în cazul titrării KCN pînă la $p\text{H} = 4 (V_1 = 50$ ml, $V_2 = 100$ ml), eroarea de titrare va fi:

$$E.T. = +100 \frac{100 \cdot 10^{-4}}{50 \cdot 10^{-1}} = +0{,}2\%.$$

La titrarea Na_2CO_3 pînă la $p\text{H} = 3$ ($V_1 = 50$ ml, $V_2 = 100$ ml), eroarea de titrare va fi:

$$E.T. = +100 \frac{100 \cdot 10^{-3}}{50 \cdot 10^{-1}} = +2\%.$$

Pentru un calcul riguros al erorii de titrare va trebui să se țină seama că: $[\text{H}^+]_{tot} = [\text{H}^+]_{\text{HCl}} + [\text{H}^+]_{\text{HA}} = 10^{-pT}$, adică va trebui să se calculeze numai $[\text{H}^+]_{\text{HCl}} = [\text{H}^+]_{tot.} - [\text{H}^+]_{\text{HA}} = 10^{-pT} - x$.

Pentru a calcula $[\text{H}^+]_{\text{HA}}$, considerăm disociația acidului, respectiv:

$$K_a = \frac{[\text{A}^-][\text{H}^+]}{[\text{HA}]} = \frac{x \cdot 10^{-pT}}{\frac{V_1 \cdot c_{\text{NaA}}}{V_2} - x}.$$

de unde

$$x = \frac{V_1 \cdot c_{\text{NaA}} \cdot K_a}{V_2 (K_a + 10^{-pT})},$$

astfel încît:

$$[\text{HCl}] = 10^{-pT} - \frac{V_1 \cdot c_{\text{NaA}} \cdot K_a}{V_2 (K_a + 10^{-pT})},$$

adică $\left(\frac{V_2 \cdot 10^{-pT}}{1\,000} - \frac{V_1 \cdot c_{NaA} \cdot K_a}{1\,000(K_a + 10^{-pT})}\right)$ moli, cantitate care față de $\frac{V_1 \cdot c_{NaA}}{1\,000}$ moli sare NaA cîtă era inițial, reprezintă o eroare de titrare de:

$$E.T. = +100\left(\frac{V_2 \cdot 10^{-pT}}{V_1 \cdot c_{NaA}} - \frac{K_a}{K_a + 10^{-pT}}\right)\%, \qquad (II.71')$$

iar în cazul titrării unei sări Na_pH_qA sau Na_nA, de concentrație c, pînă la H_nA, eroarea de titrare va fi:

$$E.T. = +100\left(\frac{V_2 \cdot 10^{-pT}}{V_1 \cdot c} - \frac{K_1}{K_1 + 10^{-pT}}\right)\%. \qquad (II.71'')$$

Astfel, în exemplele de mai sus, eroarea de titrare va fi:

$E.T. = +100\left(\frac{100 \cdot 10^{-4}}{50 \cdot 10^{-1}} - \frac{7{,}2 \cdot 10^{-10}}{7{,}2 \cdot 10^{-10} + 10^{-4}}\right) = +0{,}2\%$, pentru titrarea KCN

(corecția este de $-7{,}2 \cdot 10^{-4}$ %), respectiv:

$$E.T. = +100\left(\frac{100 \cdot 10^{-3}}{50 \cdot 10^{-1}} - \frac{3{,}72 \cdot 10^{-7}}{3{,}72 \cdot 10^{-7} + 10^{-3}}\right) = +1{,}96\%,$$

pentru titrarea Na_2CO_3.

10. Titrarea cu acizi tari a sărurilor alcaline ale acizilor slabi polivalenți pînă la săruri acide. Reacția generală de titrare va fi:

$$Na_pH_qA + mHCl = Na_{p-m}H_{q+m}A + mNaCl \quad (p + q = n).$$

Pentru simplificare să considerăm reacția:

$$Na_2A + HCl = NaHA + NaCl.$$

Dacă indicatorul își schimbă culoarea înaintea punctului de echivalență, deci dacă $pT > p$H-ul de echivalență, pentru calculul erorii de titrare va trebui să calculăm concentrația sării Na_2A, respectiv a ionilor A^{2-}.

Folosind aceleași considerații ca la titrarea acizilor bivalenți la trepte intermediare și pînă la $pT > p$H-ul de echivalnță (p. 155), se obține o formulă similară, dar, evident, eroarea de titrare va fi în minus, adică:

$$E.T. = -100\frac{K_2}{K_2 + 10^{-pT}}\%. \qquad (II.72)$$

Pentru calculul riguros al erorii de titrare va trebui să se țină seama de dismutația acido-bazică a sării NaHA formate:

$$2NaHA \rightleftharpoons Na_2A + H_2A,$$

adică:

$$[Na_2A]_{titr.} = [Na_2A]_{tot.} - [Na_2A]_{dism.} = [Na_2A]_{tot.} - [H_2A]$$
$$([Na_2A]_{dism.} = [H_2A]_{dism.} = [A^{2-}]_{dism}).$$

Folosind şi în acest caz aceleaşi consideraţii ca la titrarea acizilor bivalenţi pînă la $pT > p$H-ul de echivalenţă, se obţine o formulă similară, dar, evident, eroarea de titrare va fi în minus, adică:

$$E.T. = -100\left(\frac{K_2}{K_2 + 10^{-pT}} - \frac{10^{-2pT}}{K_1(K_2 + 10^{-pT})}\right)\%. \qquad (II.72')$$

Pentru cazul general al titrării:

$$Na_pH_qA + mHCl = Na_{p-m}H_{q+m}A + mNaCl,$$

eroarea de titrare va fi:

$$E.T. = -100\frac{K_{p-m+1}}{K_{p-m+1} + 10^{-pT}}\%, \qquad (II.73)$$

respectiv:

$$E.T. = -100\left(\frac{K_{p-m+1}}{K_{p-m+1} + 10^{-pT}} - \frac{10^{-2pT}}{K_{p-m}\left(K_{p-m+1} + 10^{-pT}\right)}\right)\%. \qquad (II.73')$$

Astfel, în cazul titrării Na_3PO_4 cu HCl pînă la pH = 10, eroarea de titrare va fi:

$$E.T. = -100\frac{1{,}3 \cdot 10^{-12}}{1{,}3 \cdot 10^{-12} + 10^{-10}} = -1{,}28\%,$$

respectiv:

$$E.T. = -100\left(\frac{1{,}3 \cdot 10^{-12}}{1{,}3 \cdot 10^{-12} + 10^{-10}} - \frac{10^{-20}}{6{,}23 \cdot 10^{-8}(1{,}3 \cdot 10^{-12} + 10^{-10})}\right) = -1{,}12\%.$$

Dacă indicatorul îşi schimbă culoarea după punctul de echivalenţă, deci dacă $pT < p$H-ul de echivalenţă, pentru calculul erorii în titrarea $Na_2A + HCl = NaHA + NaCl$ va trebui să se calculeze concentraţia de molecule H_2A.

Folosind aceleaşi consideraţii ca la titrarea acizilor bivalenţi pînă la $pT < p$H-ul de echivalenţă, se obţine o formulă similară, dar, evident, eroarea de titrare va fi în plus, adică:

$$E.T. = +100\frac{10^{-pT}}{K_1 + 10^{-pT}}\%. \qquad (II.74)$$

Pentru calculul riguros al erorii de titrare va trebui şi în acest caz să se ia în considerare dismutaţia acido-bazică a sării NaHA ($2NaHA \rightleftharpoons Na_2A + H_2A$), adică:

$$[H_2A]_{titr.} = [H_2A]_{tot.} - [H_2A]_{dism.}$$

Folosind aceleaşi consideraţii ca la titrarea acizilor bivalenţi pînă la $pT < p$H-ul de echivalenţă, se obţine o formulă similară, dar, evident, eroarea de titrare va fi în plus, adică:

$$E.T. = +100\left(\frac{10^{-pT}}{K_1 + 10^{-pT}} - \frac{K_1 \cdot K_2}{10^{-pT}(K_1 + 10^{-pT})}\right)\%. \qquad (II.74')$$

Pentru cazul general al titrării:

$$Na_pH_qA + mHCl = Na_{p-m}H_{q-m}A + mNaCl,$$

eroarea de titrare va fi:

$$E.T. = +100\frac{10^{-pT}}{K_{p-m} + 10^{-pT}}\%, \qquad (II.75)$$

respectiv:

$$E.T. = +100\left(\frac{10^{-pT}}{K_{p-m} + 10^{-pT}} - \frac{K_{p-m} \cdot K_{p-m+1}}{10^{-pT}(K_{p-m} + 10^{-pT})}\right)\%. \qquad (II.75')$$

Astfel, dacă se titrează Na_2CO_3 cu HCl pînă la pH = 8, eroarea de titrare va fi:

$$E.T. = +100\frac{10^{-8}}{3{,}72 \cdot 10^{-7} + 10^{-8}} = +2{,}62\%,$$

respectiv:

$$E.T. = +100\left(\frac{10^{-8}}{3{,}72 \cdot 10^{-7} + 10^{-8}} - \frac{3{,}72 \cdot 10^{-7} \cdot 5{,}73 \cdot 10^{-11}}{10^{-8}(3{,}72 \cdot 10^{-7} + 10^{-8})}\right) = +2{,}06\%.$$

11. Titrarea cu baze tari a sărurilor cu hidroliză acidă pînă la baza liberă.

În cazul titrării unei sări a unei baze slabe monovalente cu un acid tare, reacţia de titrare va fi:

$$BX + NaOH = BOH + NaX.$$

Dacă indicatorul îşi schimbă culoarea înaintea punctului de echivalenţă, deci dacă $pT < p$H-ul de echivalenţă, în soluţie se află BX şi BOH.

Considerăm $K_b = \frac{[B^+][OH^-]}{[BOH]}$, se obţine $\frac{[BOH]}{[B^+]} = \frac{[OH^-]}{K_b} = \frac{10^{-(14-pT)}}{K_b}$.

În continuare, pentru calculul erorii de titrare la $pT < p$H-ul de echivalență se folosesc aceleași considerații ca în cazul titrării cu acizi tari a sărurilor alcaline ale acizilor slabi pînă la acid liber, însă în mod evident se va calcula [BOH], iar final formula erorii de titrare va fi:

$$E.T. = -100\frac{K_b}{K_b + 10^{-(14-pT)}}\%. \qquad (II.76)$$

Astfel, în cazul titrării clorhidratului de codeină ($K_b = 9 \cdot 10^{-7}$) cu NaOH pînă la pH = 10, eroarea de titrare va fi:

$$E.T. = -100\frac{9 \cdot 10^{-7}}{9 \cdot 10^{-7} + 10^{-4}} = -0{,}99\%.$$

Dacă se titrează o sare a unei baze polivalente după reacția: $B(OH)_pX_q + qNaOH = B(OH)_n + qNaX$ ($p + q = n$), eroarea de titrare va fi:

$$E.T. = -100\frac{K_1}{K_1 + 10^{-(14-pT)}}\%. \qquad (II.76')$$

Astfel, în cazul titrării monoclorhidratului de chinină cu NaOH pînă la pH = 9,5, eroarea de titrare va fi:

$$E.T. = -100\frac{10^{-6}}{10^{-6} + 10^{-4,5}} = -3{,}07\%.$$

Pentru un calcul riguros al erorii de titrare trebuie să se țină seama că o parte din sarea BX este hidrolizată ($BX + H_2O \rightleftharpoons BOH + HX$), deci $[BX]_{hidr.} = [BOH]_{din\ hidr.}$ astfel încît $[BX]_{titrabil} = [BX]_{din\ soluție} + [BX]_{hidr.} = [BX] + [BOH]_{hidr.}$.

Folosind aceleași considerații ca în cazul titrării cu acizi tari a sărurilor alcaline ale acizilor slabi pînă la acid liber, formula erorii de titrare va fi:

$$E.T. = -100\left(\frac{K_b}{K_b + 10^{-(14-pT)}} + \frac{V_2 \cdot P_{H_2O}}{V_1 \cdot c_{BX} \cdot 10^{-(14-pT)}}\right)\%, \qquad (II.76'')$$

iar în cazul titrării cu NaOH a unei sări de tipul BX_n sau $B(OH)_pX_q$ de concentrație c pînă la $B(OH)_n$, formula erorii de titrare va fi:

$$E.T. = -100\left(\frac{K_1}{K_1 + 10^{-(14-pT)}} + \frac{V_2 \cdot P_{H_2O}}{V_1 \cdot c \cdot 10^{-(14-pT)}}\right)\%. \qquad (II.76''')$$

Astfel, în cazul titrării monoclorhidratului de chinină pînă la pH = 10, dacă $V_1 = 50$ ml, $V_2 = 100$ ml și $c = 10^{-1}$ m, eroarea de titrare va fi:

$$E.T. = -100\left(\frac{10^{-6}}{10^{-6} + 10^{-4}} + \frac{100 \cdot 10^{-14}}{50 \cdot 10^{-1} \cdot 10^{-4}}\right) = -0{,}99\%$$

(corecția de hidroliză este de $+2 \cdot 10^{-7}\%$).

Şi în acest caz, în general corecţia de hidroliză a erorii de titrare este mai mică decît 0,01 %.

Dacă indicatorul îşi schimbă culoarea după punctul de echivalenţă, deci dacă $pT > p$H-ul de echivalenţă, pentru calculul erorii de titrare va trebui ca în prealabil să se calculeze excesul de NaOH.

$$\text{La } p\text{H} = pT,\ [\text{OH}^-] = 10^{-(14-pT)} = [\text{NaOH}],$$

adică în V_2 ml sînt $\frac{V_2 - 10^{-(14-pT)}}{1\,000}$ moli NaOH, cantitate care, raportată la $\frac{V_1 \cdot c}{1\,000}$ moli sare $B(OH)_pX_q$ sau BX_n cît era la începutul titrării, reprezintă o eroare de titrare de:

$$E.T. = +\,100\,\frac{V_2 \cdot 10^{-(14-pT)}}{V_1 \cdot c}\,\%. \qquad \text{(II.77)}$$

Astfel, în cazul titrării monoclorhidratului de chinină pînă la pH = 11, dacă $V_1 = 50$ ml, $V_2 = 100$ ml şi $c = 10^{-1}$ m, eroarea de titrare va fi:

$$E.T. = +\,100\,\frac{100 \cdot 10^{-3}}{50 \cdot 10^{-1}} = +\,2\%.$$

Pentru un calcul riguros al erorii de titrare va trebui să se ţină seama că $[\text{OH}^-]_{tot} = [\text{OH}^-]_{\text{NaOH}} + [\text{OH}^-]_{\text{BOH}} = 10^{-(14\,-\,pT)}$

Folosind aceleaşi consideraţii ca la titrarea cu acid tare a sărurilor alcaline ale acizilor slabi pînă la acid liber, pentru eroarea de titrare se obţine formula:

$$E.T. = +\,100\left(\frac{V_2 \cdot 10^{-(14\,-\,pT)}}{V_1 \cdot c} - \frac{K_b}{K_b + 10^{-(14\,-\,pT)}}\right)\%, \qquad \text{(II.77')}$$

iar în cazul titrării unei sări de forma $B(OH)_pX_q$ sau BX_n, de concentraţie c, formula erorii de titrare va fi:

$$E.T. = +\,100\left(\frac{V_1 \cdot 10^{-(14\,-\,pT)}}{V_1 \cdot c} - \frac{K_1}{K_1 + 10^{-(14\,-\,pT)}}\right)\%. \qquad \text{(II.77'')}$$

Astfel, în cazul exemplului de mai sus, eroarea de titrare va fi:

$$E.T. = +\,100\left(\frac{100 \cdot 10^{-3}}{50 \cdot 10^{-1}} - \frac{10^{-6}}{10^{-6} + 10^{-3}}\right) = +\,1{,}99\%.$$

(12) Titrarea cu baze tari a sărurilor acizilor tari cu baze slabe polivalente pînă la săruri bazice. Reacţia generală de titrare va fi:

$$B(OH)_pX_q + m\text{NaOH} = B(OH)_{p+m}X_{q-m} + m\text{NaX}.$$

Pentru simplificare să considerăm reacţia:

$$BX_2 + NaOH = BOHX + NaX.$$

Dacă indicatorul îşi schimbă culoarea înaintea punctului de echivalenţă, deci la $pT < p$H-ul de echivalenţă, pentru calculul erorii de titrare va trebui să calculăm cantitatea de sare BX_2, respectiv de ioni B^{2+}.

În acest scop considerăm treapta a doua de disociaţie a bazei, adică:

$$K_2 = \frac{[OH^-][B^{2+}]}{[BOH^+]},$$

de unde $[B^{2+}] = [BX_2] = K_2 \frac{[BOH^+]}{[OH^-]}$.

Deoarece $[BOH^+] = [BOHX] = \frac{V_1 c}{V_2} - [BX_2] = \frac{V_1 c}{V_2} - [B^{2+}] = \frac{V_1 c - V_2[B^{2+}]}{V_2}$, după înlocuire în formula pentu $[B^{2+}]$, adică în $K_2 \frac{[BOH^+]}{[OH^-]}$ se obţine:

$$[B^{2+}] = \frac{K_2(V_1 c - V_2[B^{2+}])}{V_2 \cdot 10^{-(14-pT)}}$$ şi final:

$[B^{2+}] = \frac{V_1 \cdot c \cdot K_2}{V_2(K_2 + 10^{-(14-pT)})}$, adică în V_2 ml sînt $\frac{V_1 \cdot c \cdot K_2}{1\,000(K_2 + 10^{-(14-pT)})}$ moli B^{2+}, cantitate care faţă de $\frac{V_1 c}{1\,000}$ moli sare BX_2, cît era la începutul titrării, reprezintă o eroare de titrare de:

$$E.T. = -100 \frac{K_2}{K_2 + 10^{-(14-pT)}} \%. \qquad (II.78)$$

Pentru un calcul riguros al erorii de titrare va trebui să se ţină seama de dismutaţia acido-bazică a sării BOHX.

$$2BOHX \rightleftharpoons BX_2 + B(OH)_2,$$

deci $[B^{2+}]_{titr.} = [B^{2+}]_{tot.} - [B^{2+}]_{dism.}$.

Considerînd: $K_1 = \frac{[BOH^+][OH^-]}{[B(OH)_2]}$, se obţine:

$$[B(OH)_2] = \frac{[BOH^+] \cdot 10^{-(14-pT)}}{K_1}.$$

Folosind în continuare aceleaşi consideraţii ca la titrarea unui acid bivalent cu NaOH la $pT > p$H-ul de echivalenţă, se obţine:

$$[BOH^+] = \frac{V_1 \cdot c \cdot 10^{-(14-pT)}}{V_2(K_2 + 10^{-(14-pT)})}$$ şi

$[B^{2+}]_{hidr.} = \frac{V_1 c \cdot 10^{-2(14-pT)}}{V_2 K_1 (K_2 + 10^{-(14-pT)})}$, iar pentru eroarea de titrare, formula:

$$E.T. = -100\left(\frac{K_2}{K_2 + 10^{-(14-pT)}} - \frac{10^{-2(14-pT)}}{K_1(K_2 + 10^{-(14-pT)})}\right)\%. \quad (II.78')$$

Considerînd reacţia generală de titrare:

$$B(OH)_pX_q + mNaOH = B(OH)_{p+m}X_{q-m} + mNaX,$$

eroarea de titrare va fi:

$$E.T. = -100\,\frac{K_{q-m+1}}{K_{q-m+1} + 10^{-(14-pT)}}\%, \quad (II.78'')$$

respectiv:

$$E.T. = -100\left(\frac{K_{q-m+1}}{K_{q-m+1} + 10^{-(14-pT)}} - \frac{10^{-2(14-pT)}}{K_{q-m}(K_{q-m+1} + 10^{-(14-pT)})}\right)\%. \quad (II.78''')$$

Astfel, în cazul titrării sulfatului de chinină cu NaOH pînă la $pH = 5{,}5$ eroarea de titrare va fi:

$$E.T. = -100\,\frac{1{,}75 \cdot 10^{-10}}{1{,}75 \cdot 10^{-10} + 10^{-8{,}5}} = -5{,}25\%,$$

respectiv:

$$E.T. = -100\left(\frac{1{,}75 \cdot 10^{-10}}{1{,}75 \cdot 10^{-10} + 10^{-8{,}5}} - \frac{10^{-17}}{10^{-6}(1{,}75 \cdot 10^{-10} + 10^{-8{,}5})}\right) = -4{,}95\%.$$

Dacă indicatorul îşi schimbă culoarea după punctul de echivalenţă, deci la $pT > p$H-ul de echivalenţă, în soluţie sînt molecule BOHX şi $B(OH)_2$ şi pentru a calcula eroarea de titrare va trebui să se cunoască concentraţia de $B(OH)_2$. În acest scop considerăm treapta întîi de disociere, adică:

$$K_1 = \frac{[BOH^+][OH^-]}{[B(OH)_2]}.$$

Cum $[BOHX] = [BOH^+] = \frac{V_1 c}{V_2}\,[B(OH)_2] = \frac{V_1 c - V_2[B(OH_2)]}{V_2}$, după înlocuire se obţine: $[B(OH)_2] = \frac{V_1 c - V_2[B(OH)_2] \cdot 10^{-(14-pT)}}{V_2 \cdot K_1}$ şi final $[B(OH)_2]_{tot.} = \frac{V_1 c \cdot 10^{-(14-pT)}}{V_2(K_1 + 10^{-(14-pT)})}$, adică în V_2 ml sînt $\frac{V_1 \cdot c \cdot 10^{-(14-pT)}}{1\,000(K_1 + 10^{-(14-pT)})}$ moli, cantitate care faţă de $\frac{V_1 c}{1\,000}$ moli, cît era la începutul titrării, reprezintă o

eroare de titrare de:

$$E.\ T. = +\ 100\ \frac{10^{-(14-pT)}}{K_1 + 10^{-(14-pT)}}\ \%. \qquad (II.79)$$

Pentru un calcul riguros al erorii de titrare va trebui să se ţină seama de dismutaţia acido-bazică a sării BOHX:

$$2BOHX \rightleftharpoons B(OH)_2 + BX_2$$

adică $[B(OH)_2]_{titr.} = [B(OH)_2]_{tot.} - [B(OH)_2]_{dism.}$ şi $[B(OH)_2]_{dism.} = [BX_2] = [B^{2+}]_{dism.}$.

Considerînd $K_2 = \frac{[B^{2+}][OH^-]}{[BOH^+]}$, se obţine $[B^{2+}] = \frac{K_2[BOH^+]}{10^{-(14-pT)}}$.

Folosind în continuare aceleaşi consideraţii ca la titrarea unui acid bivalent cu NaOH la $pT < p$H-ul de echivalenţă se obţine $[BOH^+]_{tot.} = \frac{V_2 \cdot c \cdot 10^{-(14-pT)}}{V_2(K_1 + 10^{-(14-pT)})}$ şi $[B^{2+}]_{dism.} = \frac{V_1 c \cdot K_1 \cdot K_2}{V_2 \cdot 10^{-(14-pT)}(K_1 + 10^{-(14-pT)})}$, iar pentru eroarea de titrare, formula:

$$E.T. = -\ 100\left(\frac{10^{-(14-pT)}}{K_1 + 10^{-(14-pT)}} - \frac{K_1 \cdot K_2}{10^{-(14-pT)}(K_1 + 10^{-(14-pT)}}\right)\%. \qquad (II.79')$$

Considerînd reacţia generală de titrare:

$$B(OH)_pX_q + m\text{NaOH} = B(OH)_{p+m}X_{q-m} + m\text{NaX},$$

eroarea de titrare va fi:

$$E.T. = +\ 100\ \frac{10^{-(14-pT)}}{K_{q-m} + 10^{-(14-pT)}}\ \%, \qquad (II.79'')$$

respectiv: $E.T. = +100\left(\frac{10^{-(14-pT)}}{K_{q-m} + 10^{-(14-pT)}} - \frac{K_{q-m}K_{q-m+1}}{10^{-(14-pT)}(K_{q-m} + 10^{-(14-pT)})}\right)\%.$

(II.79''')

Astfel, în cazul titrării sulfatului de chinină cu NaOH pînă la sulfat acid de chinină, la pH = 6,5, eroarea de titrare va fi:

$$E.T. = +\ 100\ \frac{10^{-7,5}}{10^{-6} + 10^{-7,5}} = +\ 3,06\%,$$

respectiv:

$$E.T. = +\ 100\left(\frac{10^{-7,5}}{10^{-6} + 10^{-7,5}} - \frac{10^{-6} \cdot 1,75 \cdot 10^{-10}}{10^{-7,5}(10^{-6} + 10^{-7,5})}\right) = +\ 2,88\%.$$

Scanned with OKEN Scanner

B. ALCALIMETRIA

a. Stabilirea titrului unei soluţii 10^{-1} *n* de hidroxid de sodiu

Pentru determinarea acizilor tari şi slabi, precum şi a sărurilor cu hidroliză acidă, se foloseşte o soluţie titrată de NaOH sau de KOH.

Soluţia de NaOH sau KOH trebuie să fie liberă de carbonat, deoarece la titrarea acizilor, acidul carbonic care rezultă poate influenţa schimbarea de culoare a indicatorilor cu intervalul de viraj în domeniul alcalin.

Pentru a preveni carbonatarea soluţiei de NaOH, aceasta se păstrează în sticle pe care se află montată biureta (fig. 15) şi la care deschiderile pentru pătrunderea aerului în decursul operaţiilor de umplere şi de evacuare a soluţiei sînt prevăzute cu tuburi de calce sodată care reţine bioxidul de carbon.

O soluţie de NaOH, practic liberă de carbonat, se prepară în modul următor: se cîntăreşte o cantitate de 5—6 g NaOH care se spală repede de 3—4 ori cu apă distilată în scopul îndepărtării stratului de carbonat de la suprafaţă, după care se aduce în sticla cu biuretă automată, prin care s-a trecut în prealabil timp de o jumătate pînă la o oră un curent de aer lipsit de CO_2, şi se completează cu apă pînă la umplere. Se montează biureta, se omogenizează soluţia prin agitare şi apoi se stabileşte titrul cu ajutorul unei substanţe etalon.

O soluţie de NaOH, complet lipsită de carbonat, se prepară plecînd de la sodiu metalic (adus în fire subţiri cu ajutorul unei prese de sodiu) care se dizolvă în alcool fierbinte, formînd alcoolat de sodiu şi hidrogen care se degajă, după reacţia:

$$2Na + 2C_2H_5OH = 2C_2H_5ONa + H_2.$$

Se adaugă apoi apă fiartă (liberă de CO_2) şi prin hidroliză rezultă hidroxid de sodiu:

$$C_2H_5ONa + H_2O \rightleftharpoons C_2H_5OH + NaOH.$$

Se aduce soluţia la 80—90°C pentru îndepărtarea alcoolului, după care se trece în sticla biuretei şi prin adăugarea de apă distilată proaspăt fiartă se aduce la normalitatea dorită, urmînd ca apoi să se stabilească titrul.

Toate aceste operaţii se execută într-un curent de aer lipsit de bioxid de carbon.

Pentru stabilirea titrului soluţiei de NaOH se pot folosi mai multe substanţe etalon, şi anume:

— *Acidul oxalic* $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$; masa echivalentă 63,033.

Acidul oxalic se neutralizează cu NaOH pînă la oxalat neutru după reacţia:

$$H_2C_2O_4 + 2NaOH = Na_2C_2O_4 + 2H_2O.$$

Scanned with OKEN Scanner

Întrucît pentru acidul oxalic $K_2 = 6{,}1 \cdot 10^{-5}$, pentru 22°C la echivalență:

$$[H^+] = \sqrt{\frac{10^{-14} \cdot 6{,}1 \cdot 10^{-5}}{10^{-1}}} = 2{,}47 \cdot 10^{-9} \text{ și } pH = 8{,}61.$$

Se va folosi deci un indicator din domeniul alcalin, și anume fenolftaleina (la roz), albastru de timol (la albăstrui) sau tropeolina 000 (la roz-roșiatic).

Se cîntăresc 0,20—0,25 g acid oxalic, se dizolvă într-un flacon în 40—50 ml apă fiartă și se titrează la rece, în prezență de fenolftaleină, pînă la roz slab, cu soluția de NaOH liberă de carbonat.

Dacă soluția de NaOH este carbonatată, are loc și reacția:

$$H_2C_2O_4 + 2Na_2CO_3 = Na_2C_2O_4 + 2NaHCO_3,$$

astfel încît, în aceste condiții (la rece și la roz față de fenolftaleină), numai jumătate din alcalinitatea carbonatică este consumată. În consecință, cu o soluție de NaOH al cărei titru a fost stabilit în aceste condiții se vor putea titra acizii tari numai la rece și în prezența unor indicatori care își schimbă proprietatea (culoarea) la pH-ul unei soluții de $NaHCO_3$, adică la $pH \approx 8{,}50$ (p. 271).

Pentru a angaja în reacția cu acidul oxalic întreaga alcalinitate a soluției de NaOH, titrarea trebuie efectuată la 80—90°C, cînd bicarbonatul trece în carbonat:

$$2NaHCO_3 = Na_2CO_3 + CO_2 + H_2O,$$

iar carbonatul astfel format reacționează mai departe cu acidul oxalic.

La 80°C, concentrația în ioni de hidrogen la puntul de echivalență va fi:

$$[H^+] = \sqrt{\frac{3{,}4 \cdot 10^{-13} \cdot 6{,}1 \cdot 10^{-5}}{10^{-1}}} = 1{,}44 \cdot 10^{-8} \text{ și } pH = 7{,}84.$$

La 100°C, intervalul de viraj al fenolftaleinei se află cuprins între $pH = 8{,}1$ și 9,0, astfel încît pentru a menține colorația soluției la roz va trebui să se supratitreze puțin. Eroarea de stabilire a titrului soluției de NaOH va fi deci în plus și se poate calcula cu ajutorul formulei (II.61), respectiv (II.61').

Astfel, dacă s-au cîntărit 0,25 g acid oxalic și s-au dizolvat în 50 ml apă, iar titrarea se efectuează la 80°C cu NaOH aprox. 10^{-1} n, pînă la roz față

de fenolftaleină, la $pH = pT = 8,2$, atunci $V_2 = 70$ ml, $c_{H_2O} = 4 \cdot 10^{-2}$ și eroarea de titrare va fi:

$$E.T. = +100\left(\frac{70 \cdot 10^{-(12,47-8,2)}}{50 \cdot 4 \cdot 10^{-2}} - \frac{3,4 \cdot 10^{-13}}{6,1 \cdot 10^{-5} \cdot 10^{-(12,47-8,2)}}\right) = +0,18\%.$$

Titrul soluției de NaOH va fi:

$$T = \frac{a \cdot 39,997}{n \cdot 63,033},$$

în care a reprezintă g acid oxalic cîntărit și n reprezintă ml soluție NaOH titrată.

Acidul oxalic se poate obține din comerț suficient de pur pentru scopuri analitice.

Titrul stabilit, după cum s-a arătat, include alcalinitatea totală a soluției de NaOH, deci atît NaOH cît și Na_2CO_3 (impuritate) pînă la H_2CO_3. De aceea, în mod evident, la titrarea cu o asemenea soluție de NaOH se va utiliza un indicator al cărui viraj corespunde epuizării întregei alcalinități. Prin urmare, cu o asemenea soluție nu se pot titra acizi tari în prezență de fenolftaleină, cînd la $pH \approx 9$ numai jumătate din alcalinitatea carbonatului de sodiu, care impurifică soluția, a fost angajată în reacția: $Na_2CO_3 + HX = NaHCO_3 + NaX$, (v. titrarea amestecului NaOH cu Na_2CO_3).

— *Biiodatul de potasiu*, $KH(IO_3)_2$, masa echivalentă 389,915, are avantajul că se găsește în comerț în stare suficient de pură pentru a putea fi folosit ca substanță etalon și apoi din cauză că are o masă echivalentă mare, se vor cîntări cantități de 0,5—1,0 g, la care eroarea de cîntărire nu mai prezintă importanță. Se cîntărește deci 0,5—1,0 g substanță, se dizolvă în 30—40 ml apă și în prezență de metiloraj sau de roșu de metil, se titrează cu soluția de NaOH.

Titrul soluției de NaOH va fi:

$$T = \frac{a \cdot 39,997}{n \cdot 389,915}.$$

— *Acidul o-clorbenzoic*, $C_6H_4ClCOOH$, masa echivalentă 156,571. Are avantajul unei mase echivalente ridicate, ceea ce înlătură în mod practic eroarea de cîntărire.

Se cîntăresc 0,3—0,6 g substanță și, după dizolvare în 7—15 ml alcool, se diluează cu 12—24 ml apă, astfel încît soluția să fie aproximativ 10^{-1} n. Se titrează apoi cu soluția de NaOH în prezența roșului de metil pînă aproape de viraj (trecerea de la roșu spre galben). Se aduce la fierbere pentru îndepărtarea bioxidului de carbon, se răcește și se continuă titrarea pînă la galben persistent.

Titrul soluției de NaOH va fi:

$$T = \frac{a \cdot 39,997}{n \cdot 156,571}.$$

Scanned with OKEN Scanner

b. Titrarea acizilor tari cu baze tari. Curba de titrare

Pentru calculul curbei de titrare, se consideră acidul tare (HCl, H_2SO_4, HNO_3) inițial în concentrație $1n$, iar soluția de NaOH de asemenea în concentrație $1n$; temperatura este 22°C[1].

Reacția de titrare va fi:

$$HX + NaOH = NaX + H_2O,$$

astfel încît pînă la punctul de echivalență în soluție se află acidul tare HX și sarea fără hidroliză NaX. Așadar, pentru a calcula valorile de pH pînă la punctul de echivalență, trebuie să se cunoască concentrația acidului HX netitrat.

Dacă inițial $[HX] = c$, volumul soluției este V_1, iar pentru n% HX titrat volumul soluției este V_2, atunci:

$$[HX]_{netitrat} = \frac{V_1 c}{V_2} \cdot \frac{100 - n}{100} \text{ și } pH = -\lg[HX].$$

De exemplu, dacă $c = 1n$, pentru 10% acid neutralizat ($n = 10$),

$$[HX]_{netitrat} = \frac{V_1 \cdot 1}{V_1 \frac{100 + n}{100}} \cdot \frac{100 - 10}{100} = \frac{90}{110} = 8{,}18 \cdot 10^{-1} \text{ și } pH = 0{,}09.$$

La punctul de echivalență, evident $[H^+] = \sqrt{P_{H_2O}}$ și $pH = -\lg\sqrt{P_{H_2O}}$.

După punctul de echivalență în soluție se află NaOH, încît pentru calculul valorilor de pH trebuie să se cunoască concentrația soluției în NaOH.

Astfel, deoarece inițial au fost $\frac{V_1 c}{1\,000}$ moli HX, un exces de n% NaOH de concentrație c' ar fi putut neutraliza $\frac{n}{100} \cdot \frac{V_1 c}{1\,000} = \frac{n \cdot V_1 c}{10^5}$ moli HX și ar reprezenta tot $\frac{n \cdot V_1 c}{10^5}$ moli, găsindu-se în $\frac{n \cdot V_1 c}{100 c'}$ ml.

---

[1] În cele ce urmează (titrimetria prin neutralizare), dacă nu se face o specificație suplimentară, ori de cîte ori se va calcula curba de titrare, se presupune că soluția cu care se titrează este de aceeași concentrație cu soluția care se titrează și la temperatura de 22°C, încît $V_2 = V_1 + V_1 \frac{n}{100} = V_1 \frac{100 + n}{100}$ (n = volumul soluției adăugate, în ml).

Pînă la punctul de echivalenţă pentru cei $\frac{V_1 c}{1\,000}$ moli HX s-au folosit tot $\frac{V_1 c}{1\,000}$ moli NaOH, care se găsesc în $\frac{V_1 c}{c'}$ ml, încît la echivalenţă volumul soluţiei va fi: $V_1 + V_1 \frac{c}{c'}$. Pentru $n\%$ NaOH adăugat în exces, volumul total va fi:

$$V_1 + V_1 \frac{c}{c'} + \frac{n \cdot V_1 c}{100 c'} = \frac{V_1 (c + c')}{c'} + \frac{n \cdot V_1 c}{100 c'} = V_2 \text{ ml},$$

volum de soluţie care conţine $\frac{n \cdot V_1 c}{10^5}$ moli NaOH, încît

$$[\text{NaOH}] = \frac{n \cdot V_1 c}{100\, V_2} = \frac{nc}{100 + 100 \frac{c}{c'} + \frac{nc}{c'}}.$$

Dacă

$$c' = c,\ V_2 = 2V_1 + \frac{n\, V_1}{100} \quad \text{şi} \quad [\text{NaOH}] = \frac{nc}{200 + n}.$$

De exemplu, dacă $c = c' = 1n$, pentru 1% exces de NaOH, $[\text{NaOH}] = \frac{1 \cdot 1}{200 + 1} = 4{,}98 \cdot 10^{-3}$, $p\text{OH} = 2{,}30$ şi $p\text{H} = 11{,}70$.

Dacă acidul tare este polivalent H_nX, c, respectiv c', reprezintă, evident, echivalenţi-gram la 1 000 ml soluţie.

În tabela 35 sînt indicate valorile pH-ului pentru diferite momente ale titrării acizilor tari în soluţii de concentraţii diferite, pentru temperatura de 22°C, iar în figura 21 sînt reprezentate curbele corespunzătoare (curbele continue).

Tabela 35

Titrarea unui acid tare cu NaOH la 22°C

Concentraţia acidului tare	pH										
	0%	10%	50%	90%	99%	99,9%	100%	100,1%	101%	110%	150%
$1n$	0,00	0,09	0,48	1,28	2,30	3,30	7,00	10,70	11,70	12,68	13,30
$10^{-1}\ n$	1,00	1,09	1,48	2,28	3,30	4,30	7,00	9,70	10,70	11,68	12,30
$10^{-2}\ n$	2,00	2,09	2,48	3,28	4,30	5,30	7,00	8,70	9,70	10,68	11,30
$10^{-3}\ n$	3,00	3,09	3,48	4,28	5,30	6,30	7,00	7,70	8,70	9,68	10,30
$10^{-4}\ n$	4,00	4,09	4,48	5,28	6,30	6,89	7,00	7,11	7,70	8,68	9,30

Scanned with OKEN Scanner

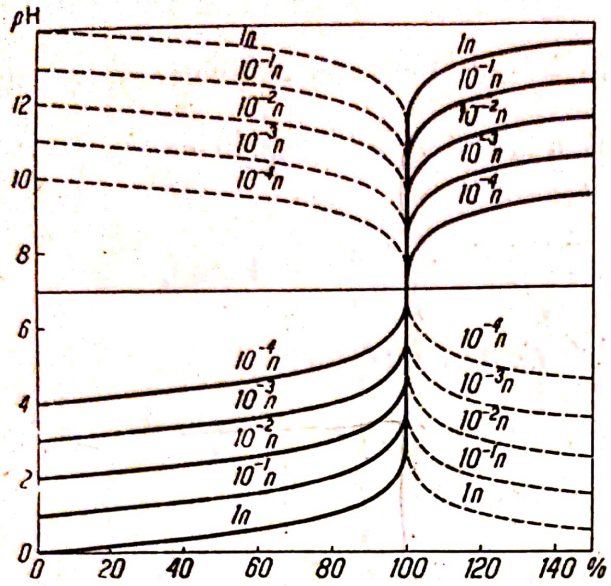


Fig. 21. Curbele de titrare ale unui acid tare HX cu NaOH la 22°C.

În tabela 36 sînt indicate valorile variației pH-ului în jurul punctului de echivalență, ΔpH, pentru precizia de $\pm 1\%$ și $\pm 0{,}1\%$.

Dacă titrarea se efectuează la 100°C, valorile pH-ului la punctul de echivalență și după punctul de echivalență se modifică, deoarece produsul ionic al apei crește. La punctul de echivalență, întrucît $P_{H_2O} = 7{,}4 \cdot 10^{-13}$, $[H^+] = 8{,}60 \cdot 10^{-7}$ și pH = 6,07. După punctul de echivalență avem: $(p\mathrm{H}_{100°C})_{>100\%} = (p\mathrm{H}_{22°C})_{>100\%} - 1{,}87$.

Tabela 36

Variația pH-ului în jurul punctului de echivalență (la 22°C)

Concentrația acidului	ΔpH		Concentrația acidului	ΔpH	
	$\varepsilon = \pm 1\%$	$\varepsilon = \pm 0{,}1\%$		$\varepsilon = \pm 1\%$	$\varepsilon = \pm 0{,}1\%$
1 n	9,40	7,40	10^{-3} n	3,40	1,40
10^{-1} n	7,40	5,40	10^{-4} n	1,40	0,22
10^{-2} n	5,40	3,40			

Cu ajutorul datelor din tabela 36 s-a alcătuit graficul din figura 22, care permite aflarea valorii ΔpH în funcție de concentrația acidului tare care se titrează. Astfel dacă $c = 5 \cdot 10^{-3} n$, $pc = 2{,}70$, $\Delta p\mathrm{H} = 4{,}00$ și $p\mathrm{H}_{99\%} = 7 - \frac{4{,}00}{2} = 5{,}00$, iar $p\mathrm{H}_{101\%} = 7 + \frac{4{,}00}{2} = 9{,}00$ (titrarea este simetrică).

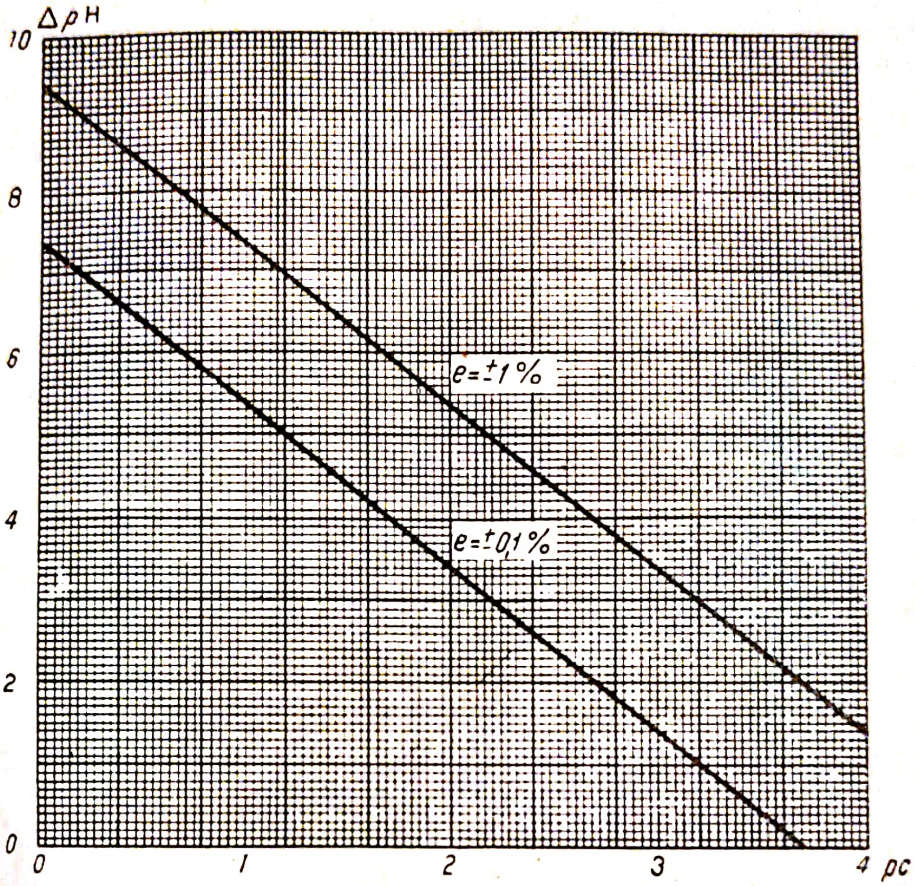


Fig. 22. Variaţia de pH (ΔpH) în jurul punctului de echivalenţă la titrarea acizilor tari ori a bazelor tari la 22°C, pentru o precizie de ±1% şi ±0,1%, în funcţie de $-\lg c = pc$.

În tabela 37 sînt indicate valorile pH-ului pentru diferite momente ale titrării în soluţii de concentraţii diferite, pentru temperatura de 100°C, iar în figura 23 sînt reprezentate curbele corespunzătoare (curbele continue).

Tabela 37

Titrarea unui acid tare cu NaOH la 100°C

Concentraţia acidului tare	0%	10%	50%	90%	99%	99,9%	100%	100,1%	101%	110%	150%
1 n	0,00	0,09	0,48	1,28	2,30	3,30	6,07	8,84	9,84	10,81	11,43
10^{-1} n	1,00	1,09	1,48	2,28	3,30	4,30	6,07	7,84	8,84	9,81	10,43
10^{-2} n	2,00	2,09	2,48	3,28	4,30	5,30	6,07	6,84	7,84	8,81	9,43
10^{-3} n	3,00	3,09	3,48	4,28	5,30	5,94	6,07	6,20	6,48	7,81	8,43
10^{-4} n	4,00	4,09	4,48	5,28	5,94	6,05	6,07	6,09	6,20	6,81	7,43

Scanned with OKEN Scanner

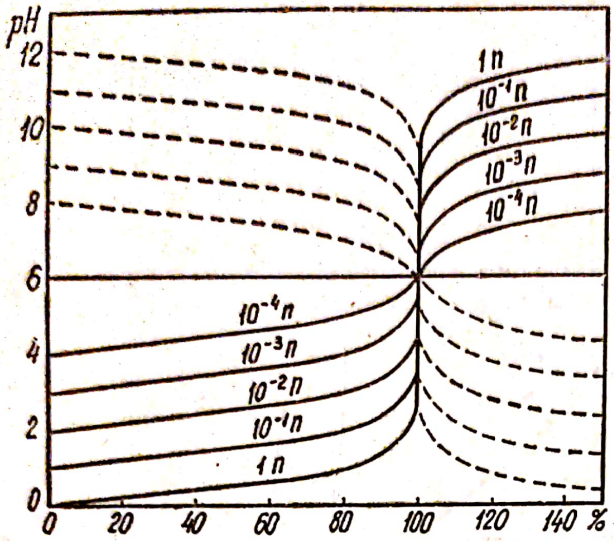


Fig. 23 Curbele de titrare ale unui acid tare HX cu NaOH la 100°C.

În tabela 38 sînt indicate valorile variaţiei pH-ului în jurul punctului de echivalenţă, ΔpH, pentru precizia de $\pm 1\%$ şi $\pm 0{,}1\%$.

Tabela 38

Variaţia pH-ului în jurul punctului de echivalenţă (la 100°C)

Concentraţia acidului tare	ΔpH		Concentraţia acidului tare	ΔpH	
	$e = \pm 1\%$	$e = \pm 0{,}1\%$		$e = \pm 1\%$	$e = \pm 0{,}1\%$
1 n	7,54	5,54	10^{-3} n	1,54	0,26
10^{-1} n	5,54	3,54	10^{-4} n	0,26	0,04
10^{-2} n	3,54	1,54			

Cu ajutorul datelor din tabela 38 s-a alcătuit graficul din figura 24, care permite aflarea valorii ΔpH în funcţie de concentraţie. Astfel, dacă $c = 5 \cdot 10^{-3}\, n$, $pc = 2{,}70$, $\Delta p\text{H} = 2{,}10$ şi $p\text{H}_{99\%} = 7 - \frac{2{,}10}{2} = 5{,}95$, iar $p\text{H}_{101\%} = 7 + \frac{2{,}10}{2} = 8{,}05$ (titrarea este simetrică).

După valorile pH-ului corespunzătoare pentru 99% şi 101% (precizia $\pm 1\%$) şi pentru 99,9% şi 100,1% (precizia $\pm 0{,}1\%$), se poate alege indicatorul (v. alegerea indicatorului). Anume, pentru titrarea acidului care are $c = 1n$, cu precizia de $\pm 1\%$, se pot folosi toţi indicatorii care au intervalul de viraj între $p\text{H} = 2{,}30$ şi $p\text{H} = 11{,}70$, iar pentru precizia $\pm 0{,}1\%$, toţi care au intervalul de viraj între $p\text{H} = 3{,}30$ şi $p\text{H} = 10{,}70$ etc. Pentru acidul care are $c = 10^{-2}n$, nu se poate folosi metiloranjul nici pentru $e = \pm 0{,}1\%$ nici pentru $e = \pm 1\%$, dar se poate folosi fenolftaleina şi anume pentru $e = \pm 0{,}1\%$ la slab roz ($p\text{H} \simeq 8{,}70$), iar pentru $\pm 1\%$ pînă la roşu. Acidul care

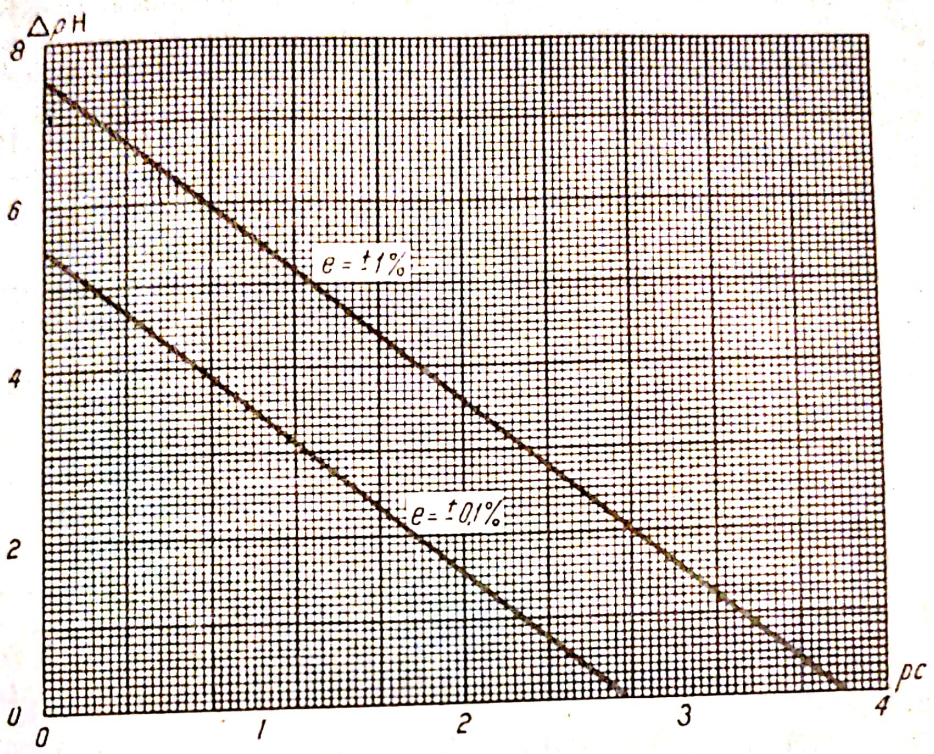


Fig. 24. Variaţia de pH (ΔpH) în jurul punctului de echivalenţă la titrarea acizilor tari ori a bazelor tari la 100°C, pentru o precizie de $\pm 1\%$ şi $\pm 0{,}1\%$, în funcţie de $-\lg c = pc$.

are $c = 10^{-3}$ se poate titra cu precizia de $\pm 1\%$ în prezenţă de fenolftaleină pînă la slab roz ($p\text{H} \simeq 8{,}70$), sau mai bine în prezenţa de roşu de fenol, acid rozolic, roşu de crezol sau naftolftaleină.

La 100°C, variaţia pH-ului în jurul punctului de echivalenţă se micşorează mult (cu 1,87 unităţi de pH) şi de aceea, de exemplu de unde la 22°C, acidul de concentraţie $10^{-1}\ n$ se putea titra cu precizia de $\pm 0{,}1\%$ în prezenţă de fenolftaleină, la 100°C nu se mai poate titra ($p\text{H}_{101{,}1\%} = 7{,}84$). Rezultă că la 100°C, titrarea pentru precizia de $\pm 1\%$ decurge în aceleaşi condiţii de alegere a indicatorului ca şi titrarea la 22°C pentru precizia de $+0{,}1\%$. În general, determinarea acizilor tari se face pînă la concentraţii de cel mult $10^{-3}n$.

1. **Determinarea acizilor tari cu baze tari.** Pentru titrarea acizilor tari se foloseşte de obicei soluţia de NaOH sau KOH. Dacă soluţia de hidroxid nu este carbonatată, toate titrările se pot face la temperatura obişnuită, în timp ce dacă soluţia este carbonatată, la folosirea indicatorilor cu intervalul de viraj peste $p\text{H} = 5$ se va titra la rece pînă la schimbarea de culoare a indicatorului, după care se fierbe 1—2 min, se răceşte şi se conduce apoi titrarea pînă la virajul indicatorului (v. mai sus alegerea indicatorului). În prezenţă de metiloranj, se poate titra la rece chiar cu soluţia carbona-

tată, deoarece la pH-ul la care acest indicator funcţionează, acidul carbonic rezultat nu are o influenţă asupra schimbării culorii sale.

Deoarece variaţia de pH în jurul punctului de echivalenţă la titrarea acizilor tari cu baze tari este apreciabilă, în scopul ridicării exactităţii, se va titra cu soluţii mai diluate de NaOH, 10^{-2} n sau chiar $10^{-3}n$ [44].

În acest caz însă trebuie să se folosească un indicator al cărui interval de viraj să fie cît mai aproape de pH = 7 (albastru de bromtimol, roşu de fenol etc.).

La titrarea acizilor tari cu baze tari, se vor folosi vase din sticlă neatacabilă de acizi, deoarece în caz contrar, alcaliile dizolvate din pereţii vasului pot aduce erori apreciabile.

Pentru analiza soluţiilor concentrate de acizi se va proceda la început la o determinare a densităţii în vederea unei orientări asupra conţinutului în acid, după care se va trece la analiza precisă. Pentru analiza acidului sulfuric concentrat şi a acizilor care fumegă la aer, se va cîntări totdeauna o anumită cantitate într-o fiolă de cîntărire cu dop şlefuit, care se introduce într-un flacon de titrare şi, după adaosul de 30—40 ml apă, se titrează cu soluţia de NaOH. Sau se cîntăreşte o cantitate mai mare, de 2—4 g şi, după diluare cu apă într-un pahar, se trece cantitativ într-un balon cotat de unde după completare cu apă la semn, se ia o cotă-parte şi se titrează cu NaOH.

Pentru luarea unei probe din acidul concentrat care fumegă se poate proceda şi altfel şi anume: se suflă dintr-un tub de sticlă un balon cu diametrul de aproximativ 2 cm, care să aibă capetele subţiate, iar unul din capete este apoi închis la flacăra unui bec. Se cîntăreşte şi apoi se încălzeşte deasupra unui bec, după care se introduce capătul deschis în lichidul de analizat. Din cauza presiunii scăzute din interior, lichidul va pătrunde în balon. După ce a intrat cantitatea necesară, se curăţă capătul tubului (capilar), apoi se închide la flacără, se cîntăreşte din nou şi se introduce într-o fiolă de titrare; se adaugă apoi 30—40 ml apă. Se sparge balonul cu ajutorul unei baghete, care apoi se spală: soluţia obţinută se titrează cu soluţie de NaOH.

Pentru determinarea acizilor tari se pot folosi şi indicatori de adsorbţie şi anume fluoresceina şi eozina, în prezenţă de sare de Sn^{2+} (pentru determinarea HCl şi H_2SO_4) sau în prezenţă de sare de Pb^{2+} sau de BiO^+ (pentru determinarea HNO_3) (p. 140 indicatori de adsorbţie).

Dacă acidul tare se găseşte în soluţie mai puţin concentrată şi nu fumegă, atunci se poate lua cu pipeta sau biureta un anumit volum şi se aduce într-un balon cotat, lăsînd să se scurgă bine de pe pereţi (2—3 min), apoi se aduce cu apă la semn, se ia o cotă parte şi se titrează cu soluţia de NaOH. Pentru calculul concentraţiei în procente trebuie să se cunoască şi densitatea soluţiei. Astfel, dacă într-un ml soluţie, cu densitatea d s-au găsit a g acid (HCl, HNO_3, H_2SO_4, acid sulfonic), atunci soluţia va avea:

$$\text{acid } \% = \frac{100 \cdot a}{d}.$$

2. Determinarea alcalimetrică a sărurilor de amoniu. Această dozare se bazează pe reacţia dintre sărurile de amoniu şi aldehida formică, în care rezultă hexametilentetramină şi acidul corespunzător:

$$4NH_4X + 6CH_2O = N_4(CH_2)_6 + 4HX + 6H_2O.$$
$$(X = Cl^-,\ SO_4^{2-},\ NO_3^-).$$

Pentru determinare se procedează în modul următor: soluţia sării de amoniu se neutralizează la nevoie cu NaOH în prezenţă de roşu de metil (la portocaliu). Dacă este cazul, se ia o altă probă şi i se adaugă în absenţa roşului de metil cantitatea necesară de soluţie de NaOH pentru neutralizare şi apoi se adaugă pentru 0,05 g NH_4^+, 10 ml soluţie de aldehidă formică 20% (în prealabil neutralizată cu NaOH în prezenţa fenolftaleinei) şi se titrează apoi cu NaOH în prezenţa fenolftaleinei pînă la roz [45]

1 ml NaOH $10^{-1}n$ corespunde la 1,8039 mg NH_4^+.

Deoarece hexametilentetramina este o bază slabă, $K_b = 8 \cdot 10^{-10}$, pH-ul în soluţia sa va fi: $[OH^-] = \sqrt{K_b \cdot c} = \sqrt{8 \cdot 10^{-10} \cdot 10^{-1}} = 8{,}94 \cdot 10^{-6}$, pOH = 5,05 şi pH = 8,95, deci va trebui să se folosească un indicator care îşi schimbă culoarea la acest pH (fenolftaleină); sub acest pH, o parte din HCl va fi consumat de hexametilentetramină.

Trebuie menţionat că în reacţia dintre sărurile de amoniu şi aldehida formică apar şi produse secundare ca: mono-, di- şi trimetilamina, precum şi produşi de condensare ai formaldehidei cu mono- şi dimetilamina. Excesul de formaldehidă sau prezenţa alcaliilor este cauza formării acestor produşi secundari.

Pentru a înlătura aceste inconveniente, sărurile de amoniu pot fi determinate indirect cu NaOH, după prealabila lor reacţie cu complexonatul mercuric [46].

$$NH_4^+ + HgY^{2-} = HgNH_3Y^{2-} + H^+.$$

Modul de lucru. Unui volum din soluţia $5 \cdot 10^{-2}n$ de HgY^{2-} i se adaugă albastru de bromtimol (4 picături de soluţie 0,1% în alcool metilic) şi se aduce cu HNO_3, sau cu NaOH la pH = 6,8 (se foloseşte o soluţie de comparaţie cu acelaşi pH, de exemplu 4,55 ml acid citric 10^{-1} n + 15,45 ml Na_2HPO_4 $2 \cdot 10^{-1}$ n.

Se adaugă apoi din soluţia sării de amoniu un astfel de volum încît complexonatul mercuric să fie în exces şi se titrează cu NaOH pînă la pH = 6,8 folosind o soluţie de comparaţie cu acelaşi pH.

Dacă în soluţia sării de amoniu se găseşte amoniac, are loc reacţia:

$$HgY^{2-} + NH_3 = HgNH_3Y^{2-}$$

astfel încît determinarea nu este stînjenită. Eroarea este în general mai mică decît ±0,5%.

Scanned with OKEN Scanner

3. Determinarea acizilor tari în soluţiile sărurilor metalelor grele (aciditatea liberă). Determinarea aciditătii libere în prezenţa sărurilor metalelor grele are o mare importanţă în multe industrii, începînd de la primele faze ale prelucrării materiei prime pînă la obţinerea produselor finite. O serie de procese tehnologice, în special de natură electrochimică, cum ar fi separarea metalelor din băile de electroliză, acoperirile şi polizările pe cale electrolitică, depind de aciditatea liberă a soluţiei. Problema determinării aciditătii libere apare în cursul procesului de fabricare a îngrăşămintelor, produselor alimentare, medicamentelor, reactivilor chimici, la prelucrarea combustibililor nucleari etc.

Aciditatea liberă se defineşte ca fiind cantitatea de acid ce rămîne în soluţie după îndepărtarea sau mascarea ionului metalic. Această definiţie permite evaluarea acidului independent de concentraţia ionului metalic prezent.

Posibilităţile titrării simple, acido-bazice, sînt limitate în cazul prezenţei în soluţie a cationilor metalelor grele. Titrarea cu hidroxizi alcalini va avea drept consecinţă precipitarea hidroxizilor metalelor şi a sărurilor bazice înainte de neutralizarea completă a acidului.

Din teoria generală a neutralizării acizilor tari cu baze tari se ştie că oprirea titrării la $pH = 5$ corespunde unei bune exactităţi. Totuşi, şi în acest caz destui cationi trec deja în hidroxizi. Chiar şi metalele ai căror hidroxizi precipită la $pH > 7$ vor deranja titrarea directă, întrucît în locul de cădere a picăturii de NaOH concentraţia locală în ioni OH^- va fi mare, ceea ce va duce la formarea de hidroxid metalic, care, mai ales în preajma punctului de echivalenţă cînd concentraţia în ioni H^+ este mică, se dizolvă greu.

Determinarea cantităţii de acid liber, cunoscînd pH-ul, este greoaie şi nu duce la rezultatele aşteptate. Prin diferite metode se poate determina doar activitatea ionilor de hidrogen şi nu concentraţia. Pentru a determina concentraţia trebuie cunoscut coeficientul de activitate, mărime care depinde de natura şi concentraţia ionilor prezenţi în soluţie. Determinarea cantităţii de acid liber, cunoscînd valoarea pH-ului, devine deosebit de dificilă cînd avem de-a face cu acizi slabi.

Din aceste motive s-a recurs la metode care îndepărtează sau maschează ionii metalici prezenţi. Pentru îndepărtarea ionilor deranjatori s-au elaborat metode bazate pe precipitare, extracţie şi schimb ionic.

În cazul precipitării există neajunsul că se adsoarbe acid pe precipitat, iar în cazul mai multor cationi este greu de găsit un reactiv potrivit.

Metodele bazate pe extracţie sînt limitate atît din cauza trecerii în faza organică a unor cantităţi de săruri, în special de fier, cît şi din cauza variaţiei coeficientului de repartiţie în funcţie de concentraţia acizilor şi sărurilor cu cationi asemănători.

Utilizarea schimbătorilor de ioni duce la rezultate mai exacte, însă necesită mult timp şi uneori se obţin valori eronate din cauza hidrolizei. Aproape toate metodele bazate pe folosirea ioniţilor necesită determinarea separată şi a cantităţii de metal greu în soluţie.

Scanned with OKEN Scanner

Mult mai rapide sînt metodele bazate pe mascarea (complexarea) cationilor grei. Pentru obţinerea unor rezultate corecte este necesar ca agentul complexogen să îndeplinească următoarele condiţii:

— să formeze complecşi suficient de stabili pentru ca la *p*H-ul de viraj al indicatorului să nu precipite hidroxidul sau sarea bazică a cationului prezent;

— să nu consume baza cu care se titrează la *p*H-ul de viraj al indicatorului, adică să nu aducă ioni de H^+ în soluţie;

— să nu aducă în soluţie ioni OH^-.

De fapt se pot folosi şi substanţe cu o slabă hidroliză alcalină (oxalat de sodiu, gluconat de sodiu), însă în acest caz titrarea acidului se efectuează în prezenţa unui indicator care are intervalul de viraj cît mai aproape de *p*H-ul de hidroliză al substanţei complexogene.

Complexanţii cei mai des utilizaţi sînt oxalatul de sodiu, gluconatul de sodiu, tiocianaţii, fluorurile şi clorurile alcaline, precum şi polifosfaţii alcalini. De fapt, polifosfaţii nu vor fi complexanţi, ci schimbători de ioni (cationiţi), însă, spre deosebire de răşinile schimbătoare de ioni, funcţionează în fază lichidă, adică dizolvaţi [47].

Deosebit de indicat este un polifosfat preparat prin topirea şi încălzirea în capsulă de porţelan la 650—700°C a unui amestec NaH_2PO_4 + + Na_2HPO_4 în proporţie de 20 : 1. După trei ore topitura se răceşte brusc, prin turnare pe o placă de porţelan. Se obţine o masă sticloasă care se mojarează. Se foloseşte atît în stare solidă (pulbere) cît şi în soluţie 10%.

Cu cationii are loc următoarea reacţie:

$$rM^{n+} + Na_mP_qO_p = Na_{m-rn}M_rP_qO_p.$$

În cazul folosirii polifosfatului de sodiu, acidul din soluţie se titrează cu NaOH în prezenţă de metiloranj + indigocarmin, roşu de metil + indigocarmin sau de fenolftaleină.

În cazul folosirii altor complexanţi, se titrează de obicei în prezenţă de fenolftaleină şi de aceea soluţia complexantului se aduce în prealabil cu NaOH la roz, după prealabila adăugare a indicatorului.

c. Titrarea acizilor slabi monovalenţi cu baze tari. Curba de titrare

Reacţia de titrare va fi:

$$HA + NaOH \rightleftharpoons NaA + H_2O,$$

respectiv

$$HA + OH^- \rightleftharpoons A^- + H_2O,$$

pentru care

$$K = \frac{[A^-]}{[HA][OH^-]} = \frac{1}{K_h} = \frac{K_a}{P_{H_2O}}. \qquad (II.80)$$

Rezultă aşadar că pentru o asemenea reacţie de neutralizare, echilibrul va fi cu atît mai mult deplasat spre dreapta cu cît acidul HA va fi mai tare.

La început, pînă nu se adaugă NaOH, $[H^+] = \sqrt{K_a \cdot c}$, astfel încît dacă considerăm un acid care are $K_a = 10^{-5}$, de concentraţie 10^{-1} n, se obţine:

$$[H^+] = \sqrt{10^{-5} \cdot 10^{-1}} = 10^{-3} \text{ şi } pH = 3{,}00.$$

Aşa cum s-a arătat, reacţia de titrare va fi:

$$HA + NaOH = NaA + H_2O,$$

astfel încît pînă la punctul de echivalenţă în soluţie se află sarea NaA şi acidul netitrat HA, adică o soluţie tampon pentru care:

$$[H^+] = K_a \frac{[HA]}{[NaA]}.$$

Dacă notăm concentraţia acidului HA cu c, atunci pentru n %NaOH adăugat:

$$[HA]_{rămas} = \frac{V_1 c}{V_2} \cdot \frac{100 - n}{100} \text{ şi } [NaA]_{format} = \frac{V_1 c}{V_2} \cdot \frac{n}{100},$$

încît

$$[H^+] = K_a \frac{\frac{V_1 c}{V_2} \cdot \frac{100 - n}{100}}{\frac{V_1 c}{V_2} \cdot \frac{n}{100}} = K_a \frac{100 - n}{n} \qquad \text{(II.81)}$$

şi

$$pH = pK_a - \lg \frac{100 - n}{n}. \qquad \text{(II.81')}$$

Să considerăm acum titrarea unui acid care are $K_a = 10^{-5}$ şi $c = 10^{-1}$ n.

Pentru 10% NaOH adăugat, $[H^+] = 10^{-5} \frac{90}{10} = 9 \cdot 10^{-5}$ şi $pH = 4{,}05$.

Pentru 50% NaOH adăugat, $[H^+] = 10^{-5} \frac{50}{50} = 10^{-5}$ şi $pH = 5{,}00$.

Pentru 99% NaOH adăugat, $[H^+] = 10^{-5} \frac{1}{99} = 1{,}01 \cdot 10^{-7}$ şi $pH = 7{,}00$

Aproape de punctul de echivalenţă trebuie considerată şi hidroliza sării NaA:

$$NaA + H_2O \rightleftharpoons HA + NaOH,$$

deci $[NaA]_{hidr.} = [HA]_{din\ hidr.} = x$, astfel încît:

$$[HA]_{tot.} = [HA]_{netitrat} + [HA]_{din\ hidr.} = a + x = \frac{V_1 c}{V_2} \cdot \frac{100 - n}{100} + x,$$

iar $$[NaA]_{rămas} = [NaA]_{din\ neutr.} - [NaA]_{hidr.} = \frac{V_1 c}{V_2} \cdot \frac{n}{100} - x.$$

Pentru a calcula $[HA]_{din\ hidr.} = x$, considerăm constanta de hidroliză:

$$K_h = \frac{[NaOH][HA]_{tot.}}{[NaA]} = \frac{x(a + x)}{\frac{V_1 c}{V_2} \cdot \frac{n}{100} - x} = \frac{x\left(\frac{V_1 c}{V_2} \cdot \frac{100 - n}{100} + x\right)}{\frac{V_1 c}{V_2} \cdot \frac{n}{100} - x} = \frac{P_{H_2O}}{K_a},$$

de unde:

$$x^2 + \left(\frac{P_{H_2O}}{K_a} + \frac{V_1 c}{V_2} \cdot \frac{100 - n}{100}\right) x - \frac{P_{H_2O}}{K_a} \cdot \frac{V_1 c}{V_2} \cdot \frac{n}{100} = 0. \qquad (II.82)$$

(c este concentraţia iniţială a acidului HA).

O dată aflată valoarea lui x, adică $[HA]_{NaA}$, se calculează:

$$[H^+]_{n\%} = K_a \frac{[HA]}{[NaA]} = K_a \frac{a + x}{[NaA] - x} = K_a \frac{\frac{V_1 c}{V_2} \cdot \frac{100 - n}{100} + x}{\frac{V_1 c}{V_2} \cdot \frac{n}{100} - x} \qquad (II.83)$$

şi

$$pH = pK_a - \lg\left(\frac{V_1 c}{V_2} \cdot \frac{100 - n}{100} + x\right) + \lg\left(\frac{V_1 c}{V_2} \cdot \frac{n}{100} - x\right). \qquad (II.83')$$

Astfel, în cazul titrării acidului cu $K_a = 10^{-5}$ în concentraţie de $10^{-1}\ n$, pentru 99,9%;

$$x^2 + \left(\frac{10^{-14}}{10^{-5}} + \frac{1\,000 \cdot 10^{-4}}{1\,999} \cdot \frac{0{,}1}{99{,}9}\right) x - \frac{10^{-14}}{10^{-5}} \cdot \frac{1\,000 \cdot 10^{-1}}{1\,999} \cdot \frac{99{,}9}{100} = 0,$$

respectiv:

$$x^2 + 5{,}0071 \cdot 10^{-5}\, x - 4{,}998 \cdot 10^{-11} = 0,$$

pentru care

$$x = 9{,}84 \cdot 10^{-7} \text{ şi } pH = 5 - \lg\,(5{,}007 \cdot 10^{-5} + 9{,}89 \cdot 10^{-7}) + \\ + \lg\,(4{,}998 \cdot 10^{-2} - 9{,}84 \cdot 10^{-7}) = 7{,}99.$$

Fără corecţia de hidroliză se obţine:

$$[H^+]_{99{,}9\%} = 10^{-5} \cdot \frac{100 - 99{,}9}{99{,}9} = 10^{-5} \frac{0{,}1}{99{,}9} = 10^{-8} \text{ şi } pH = 8{,}00.$$

Scanned with OKEN Scanner

În general, trebuie să se țină seama de corecția de hidroliză în cazul acizilor foarte slabi și foarte aproape de punctul de echivalență, cînd concentrația acidului netitrat este foarte mică.

La punctul de echivalență în urma reacției:

$$HA + NaOH = NaA + H_2O,$$

în soluție se găsește numai sarea cu hidroliză alcalină NaA și deci:

$$[H^+]_{100\%} = \sqrt{\frac{P_{H_2O} \cdot K_a}{\frac{V_1}{V_2} \cdot c}}. \qquad (II.13)$$

Dacă acidul este foarte slab și în soluție diluată, adică dacă sarea NaA formată este puternic hidrolizată, pentru calculul $[H^+]_{100\%}$ se va folosi formula (II.14), adică:

$$[H^+]_{100\%} = \frac{P_{H_2O}}{2c} + \sqrt{\frac{P^2_{H_2O}}{4c^2} + \frac{P_{H_2O} \cdot K_a}{c}}.$$

După punctul de echivalență, pentru calculul concentrației în ioni de hidrogen trebuie considerată reacția de hidroliză:

$$NaA + H_2O \rightleftharpoons HA + NaOH$$

și cum $[NaOH]_{tot.} = [NaOH]_{exces} + [NaOH]_{din\ hidr.} = b + y = [OH^-]$, deoarece $\frac{V_1 c}{V_2} \gg y$, se poate scrie:

$$K_h = \frac{[HA][NaOH]}{[NaA]} = \frac{y(b+y)}{\frac{V_1 c}{V_2}} = \frac{P_{H_2O}}{K_a},$$

de unde:

$$y = -\frac{b}{2} + \sqrt{\frac{b^2}{4} + \frac{V_1 c}{V_2} \cdot \frac{P_{H_2O}}{K_a}} \qquad (II.84)$$

și

$$[H^+] = \frac{P_{H_2O}}{b+y}, \text{ respectiv } pH = -\lg P_{H_2O} + \lg (b+y).$$

Astfel, pentru un exces de NaOH de 0,1%, $b = 5 \cdot 10^{-5}$ și $y = 9{,}8 \cdot 10^{-7}$, iar $b + y = 5{,}10 \cdot 10^{-5}$, $pOH = 4{,}28$ și $pH = 9{,}72$.

Pentru 1% exces de NaOH, $b = 4{,}98 \cdot 10^{-4}$, $y = 1{,}0\ 10^{-7}$, iar $y + b = 4{,}981 \cdot 10^{-4}$, $pOH = 3{,}30$ și $pH = 10{,}70$.

Pentru 10% exces de NaOH, $b = 4{,}76 \cdot 10^{-3}$, $y = 10^{-7}$, $pOH = 2{,}32$ și $pH = 11{,}68$.

În tabela 39 se dau valorile pH-ului la titrarea unui acid slab HA, care are $K_a = 10^{-5}$ în concentrațiile 1 n, 10^{-1} n și 10^{-2} n, iar în figura 25, curbele de titrare corespunzătoare.

Tabela 39

Valorile pH-ului corespunzătoare unor momente ale titrării unui acid slab $K_a = 10^{-5}$ în concentrația 1 n, 10^{-1} n și 10^{-2} n.

% / conc.	0%	10%	20%	50%	90%	99%	99,9%	100%	100,1%	101%	110%	150%
1 n	2,50	4,05	4,40	5,00	5,96	7,00	8,00	9,35	10,70	11,70	12,68	13,30
10^{-1} n	3,00	4,05	4,40	5,00	5,96	7,00	7,99	8,85	9,71	10,70	11,68	12,30
10^{-2} n	3,50	4,05	4,40	5,00	5,96	7,00	7,93	8,35	8,77	9,70	10,68	11,30

În tabela 40 se indică variația pH-ului în jurul punctului de echivalență. ΔpH, pentru precizia de $\pm 1\%$ și $+0{,}1\%$, la titrarea acidului ($K_a = 10^{-5}$) de concentrație 1 n, 10^{-1} n și 10^{-2} n.

Tabela 40

Variația pH-ului în jurul de echivalență, ΔpH, pentru precizia de $\pm 1\%$ și $\pm 0{,}1\%$

Concentrația inițială a acidului cu $K_a = 10^{-5}$	ΔpH	
	$e = \pm 1\%$	$e = \pm 0{,}1\%$
1 n	4,70	2,70
10^{-1} n	3,70	1,72
10^{-2} n	2,70	0,71

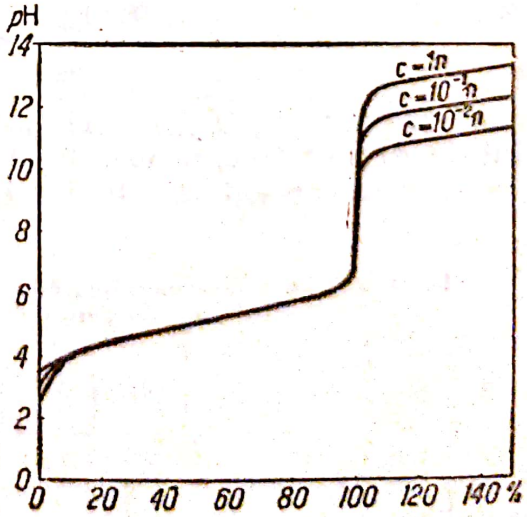


Fig. 25. Curbele de titrare cu NaOH ale unei acid slab având $K_a = 10^{-5}$, în concentrațiile 1 n, 10^{-1} n și 10^{-2} n.

Reiese deci că, la titrarea unui acid slab cu o bază tare, precizia scade odată cu scăderea concentrației, din cauza creșterii hidrolizei sării, deoarece de unde în exemplul tratat ($K_a = 10^{-5}$), pentru $c = 10^{-1}$ n, acidul se poate titra exact în prezența unui indicator obișnuit cu precizie de $\pm 0{,}1\%$ ($\Delta pH = 1{,}72$) dacă $c = 10^{-2}$ n, nu se mai poate titra astfel, deoarece $\Delta pH = 0{,}71$, urmînd să se folosească o soluție de comparație sau un amestec potrivit de indicatori.

Temperatura are de asemenea o influență asupra valorilor de pH în decursul titrării, deoarece modifică, respectiv intensifică, hidroliza. De aceea, pentru punctul de echivalență se poate scrie:

$$\frac{[H^+]_{100°C}}{[H^+]_{22°C}} = \frac{\sqrt{\frac{74 \cdot 10^{-14} \cdot K_a}{c}}}{\sqrt{\frac{10^{-14} \cdot K_a}{c}}} = \sqrt{\frac{74 \cdot 10^{-14}}{10^{-14}}} = 8{,}6 \text{ și } pH_{100°C} = pH_{22°C} - 0{,}93, \tag{II.85}$$

respectiv

$$pH_{t°C} = pH_{22°C} - \lg \sqrt{\frac{(P_{H_2O})_{t°C}}{(P_{H_2O})_{22°C}}}. \tag{II.86}$$

După punctul de echivalență se poate scrie:

$$\frac{[H^+]_{100°C}}{[H^+]_{22°C}} = \frac{\frac{74 \cdot 10^{-14}}{[OH^-]}}{\frac{10^{-14}}{[OH^-]}} = 74, \text{ astfel încît } pH_{100°C} = pH_{22°C} - 1{,}87, \tag{II.87}$$

respectiv

$$pH_{t°C} = pH_{22°C} - \lg \frac{(P_{H_2O})_{t°C}}{(P_{H_2O})_{22°C}}. \tag{II.88}$$

Foarte aproape de punctul de echivalență, deoarece hidroliza este mai mare, crește și valoarea $y = [NaOH]_{NaA}$, deoarece crește și P_{H_2O} (formula II.84) astfel încît valorile $[OH^-]_{100°C} > [OH^-]_{22°C}$ și deci raportul:

$$\frac{[H^+]_{100°C}}{[H^+]_{22°C}} < 74,$$

încît în aceste condiții $pH_{100°C} - pH_{22°C} < 1{,}87$.

În tabela 41 sînt trecute valorile de pH pentru titrarea unui acid care are $K_a = 10^{-5}$ în concentrație 10^{-1} n cu NaOH la 22°C și 100°C. Curbele

Tabela 41

Valorile pH-ului corespunzătoare unor momente ale titrării unui acid slab $K_a = 10^{-5}$ de concentrație 10^{-1} n la 22°C și 100°C

% / temp.	0%	10%	20%	50%	90%	99%	99,9%	100%	100,1%	101%	110%	150%
22°C	3,00	4,05	4,40	5,00	5,96	7,00	7,99	8,85	9,71	10,70	11,68	12,30
100°C	3,00	4,05	4,40	5,00	5,96	7,00	7,75	7,92	8,09	8,84	9,82	10,44

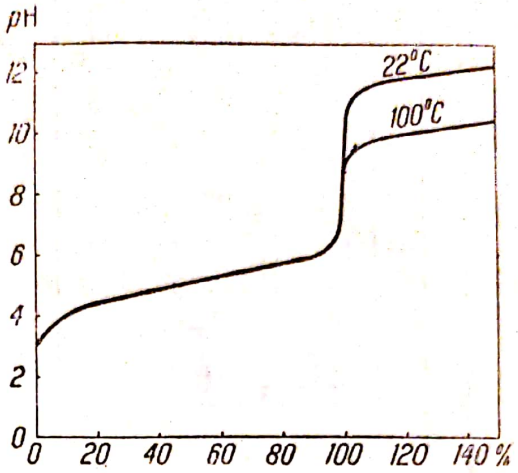


Fig. 26. Curbele de titrare cu NaOH ale unui acid slab avînd $K_a = 10^{-5}$, în concentraţie 10^{-1} *n*, la 22° şi 100°C.

de titrare sînt reprezentate în figura 26. În tabela 42 se indică variaţia *p*H-ului în jurul punctului de echivalenţă.

Tabela 42

Variaţia *p*H-ului în jurul punctului de echivalenţă, Δ*p*H, la titrarea unui acid slab $K_a = 10^{-5}$ în concentraţie 10^{-1} *n* la 22°C şi 100°C

temp.	Δ*p*H	
	$\varepsilon = \pm 1\%$	$\varepsilon = \pm 0{,}1\%$
22°C	3,70	1,72
100°C	1,84	0,34

Rezultă deci că variaţia de *p*H în jurul punctului de echivalenţă, respectiv precizia titrării, scade mult odată cu creşterea temperaturii.

În tabela 43 se dau valorile *p*H corespunzătoare pentru unele momente ale titrării diferiţilor acizi slabi de concentraţie 10^{-1} *n*, iar în figura 27 sînt reprezentate curbele de titrare corespunzătoare.

În tabela 44 se arată valorile *p*H-ului pentru punctul de echivalenţă, ca şi pentru 99% şi 99,9% acid neutralizat, precum şi pentru 0,1% şi 1%

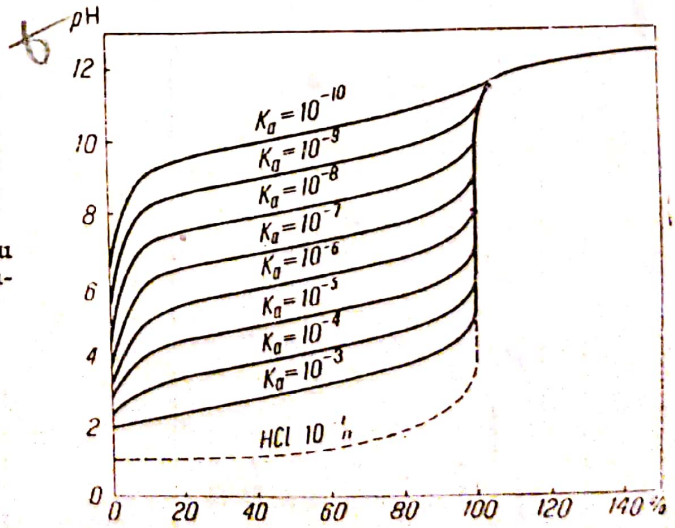


Fig. 27 Curbele de titrare cu NaOH ale acizilor slabi de concentraţie 10^{-1} *n*.

Tabela 43

Valorile *p*H-ului corespunzătoare unor momente ale titrării cu NaOH a diferiților acizi slabi monovalenți, în concentrație 10^{-1} *n* (22°C).

K_a	*p*H											
	0%	10%	20%	50%	90%	99%	99,9%	100%	100,1%	101%	110%	150%
10^{-3}	2,00	2,05	2,40	3,00	3,96	5,00	6,00	7,85	9,70	10,70	11,68	12,30
10^{-4}	2,50	3,05	3,40	4,00	4,96	6,00	7,00	8,35	9,70	10,70	11,68	12,30
10^{-5}	3,00	4,05	4,40	5.00	5,96	7,00	7,99	8,85	9,71	10,70	11,68	12,30
10^{-6}	3,50	5,05	5,40	6,00	6,96	8,00	8,93	9,35	9,77	10,70	11,68	12,30
10^{-7}	4,00	6,05	6,40	7,00	7,96	8,99	9,70	9,85	10,00	10,71	11,68	12,30
10^{-8}	4,50	7,05	7,40	8,00	8,96	9,93	10,30	10,35	10,40	10,77	11,68	12,30
10^{-9}	5.00	8,05	8,40	9,00	9,96	10,69	10,83	10,85	10,87	11,01	11,68	12,30
10^{-10}	5,50	9,05	9,40	10,00	10,96	11,29	11,33	11,34	11,35	11,39	11,68	12,30

Tabela 44

Valorile *p*H-ului în jurul punctului de echivalență la titrarea diferiților acizi slabi monovalenți de diferite concentrații, cu NaOH de aceeași concentrație (22C°).

K_a	$c = 1\ n$					$c = 10^{-1}\ n$					$c = 10^{-2}\ n$				
	99%	99,9%	100%	100,1%	101	99%	99,9%	100%	100,1%	101%	99%	99%	100%	100,1%	101%
10^{-3}	5,00	6,00	8,35	10,70	11,70	5,00	6,00	7,85	9,70	10,70	5,00	6,00	7,35	8,70	9,70
10^{-4}	6,00	7,00	8,85	10,70	11,70	6,00	7,00	8,35	9,70	10,70	6,00	6,99*	7,85	8,71	9,70
10^{-5}	7,00	8,00	9,35	10,70	11,70	7,00	7,99*	8,85	9,71	10,70	7,00	7,93*	8,35	8,77	9,70
10^{-6}	8,00	8,99*	9,85	10,71	11,70	8,00	8,93*	9,35	9,77	10,70	7,99*	8,70*	8,85	9,00	9,71
10^{-7}	9,00	9,93*	10,35	10,77	11,70	8,99*	9,70*	9,85	10,00	10,71	8,93*	9,30*	9,35	9,40	9,77
10^{-8}	9,99*	10,69*	10,85	11,01	11,71	9,93*	10,30*	10,35	10,40	10,77	9,69*	9,83*	9,85	9,87	10,01
10^{-9}	10,93*	11,30*	11,35	11,40	11,77	10,69*	10,83*	10,85	10,87	11,01	10,29*	10,33*	10,34**	10,35	10,39
10^{-10}	11,69*	11,83*	11,85	11,87	12,01	11,29*	11,33*	11,34**	11,35	11,39	10,80*	10,82*	10,82**	10,82	10,84

* Valori calculate cu corecția de hidroliză a sării NaA.
** Valori calculate cu ajutorul formulei (II. 14)

Scanned with OKEN Scanner

exces de NaOH, la titrarea diferiţilor acizi slabi cu NaOH, pentru concentraţiile 1 n, 10^{-1} n şi 10^{-2} n.

În tabela 45 se dau variaţiile pH-ului în jurul punctului de echivalenţă, ΔpH, pentru preciziile de $\pm 1\%$, şi $\pm 0{,}1\%$, la titrarea diferiţilor acizi slabi.

Pentru alegerea indicatorului se vor folosi datele cuprinse în tabela 45 şi mai ales datele din tabela 44 (a se vedea de asemenea capitolul „alegerea indicatorului"). Cu ajutorul datelor din tabela 45 se alcătuiesc graficele din figurile 28 şi 29, care permit aflarea valorii ΔpH în funcţie de concentraţia

Tabela 45

Variaţia pH-ului în jurul punctului de echivalenţă, la titrarea cu NaOH a acizilor slabi de concentraţii 1n, 10^{-1} n şi 10^{-2} n pentru $e = \pm 1\%$ şi $\pm$ 0.1%.

K_a	ΔpH					
	$e = \pm$ 1%			$e = \pm$ 0,1%		
	$c = 1n$	$c = 10^{-1}n$	$c = 10^{-2}n$	$c = 1\,n$	$c = 10^{-1}n$	$c = 10^{-2}n$
10^{-3}	6,70	5,70	4,70	4,70	3,70	2,70
10^{-4}	5,70	4,70	3,70	3,70	2,70	1,72
10^{-5}	4,70	3,70	2,70	2,70	1,72	0,84
10^{-6}	3,70	2,70	1,72	1,72	0,84	0,32
10^{-7}	2,70	1,72	0,84	0,84	0,32	0,10
10^{-8}	1,72	0,84	0,32	0,32	0,10	0,04
10^{-9}	0,84	0,32	0,10	0,10	0,04	0,02
10^{-10}	0,32	0,10	0,04	0,04	0,02	0,00

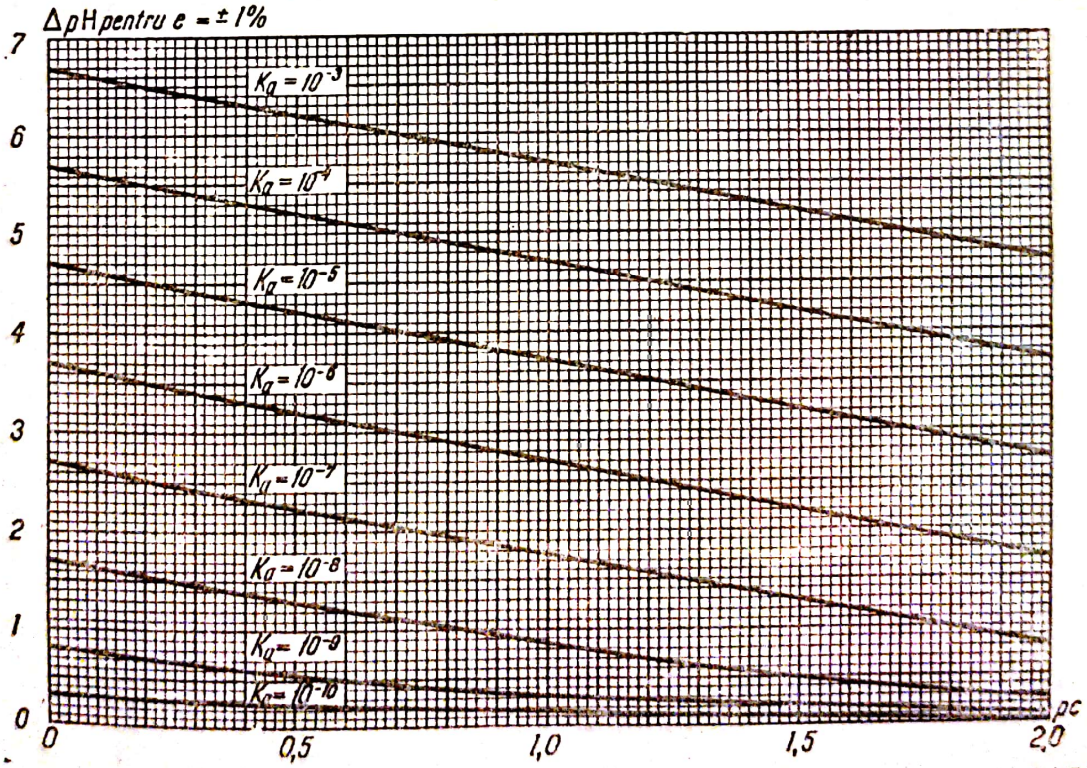


Fig. 28. Variaţia de pH (ΔpH) în jurul punctului de echivalenţă la titrarea acizilor slabi (HA şi BX) ori a bazelor slabe (BOH şi NaA) pentru o precizie de $\pm 1\%$ în funcţie de $-\lg c = pc$

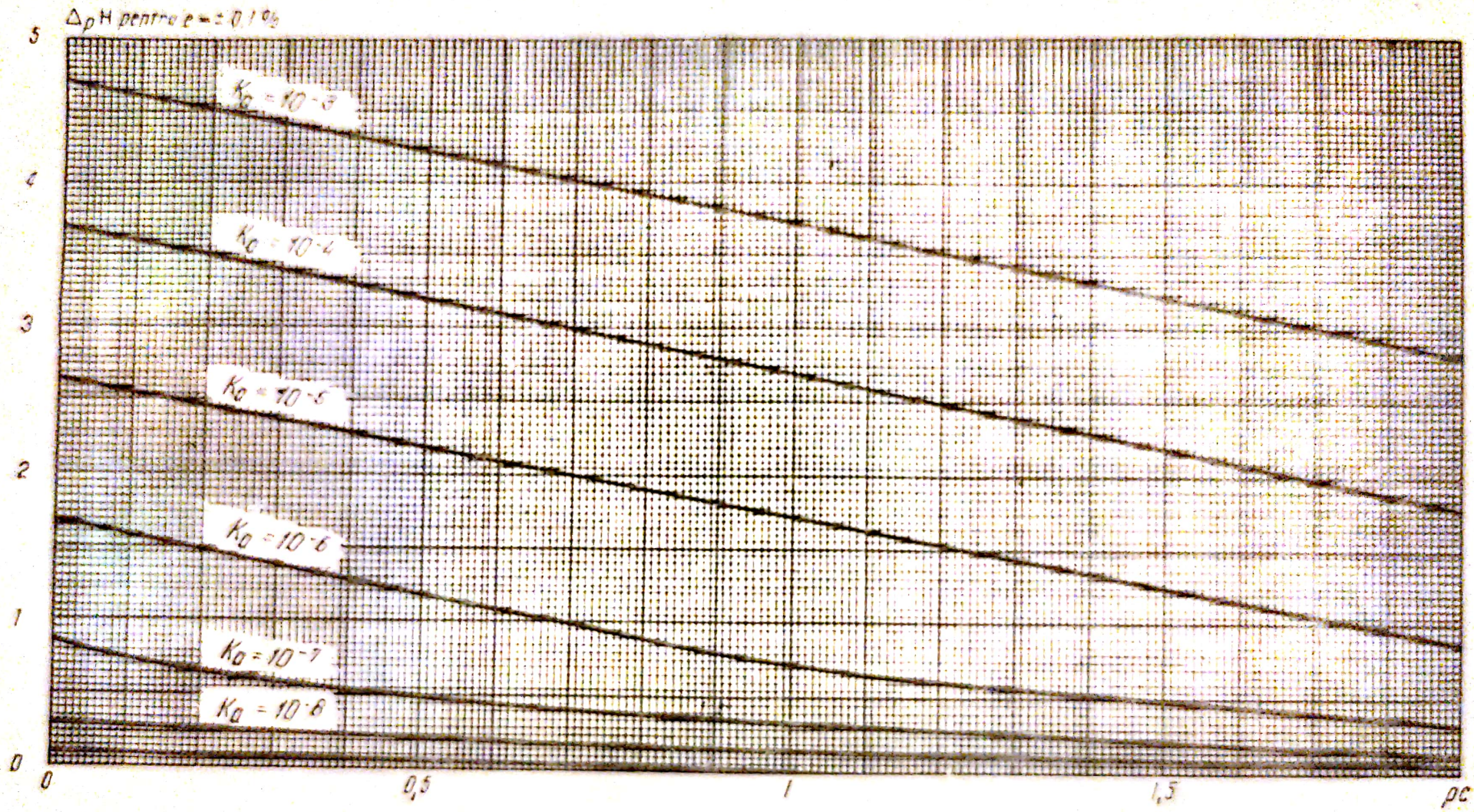


Fig. 29 Variația de pH (ΔpH) în jurul punctului de echivalență la titrarea acizilor slabi și a sărurilor cu hidroliză acidă (HA și BX), respectiv a bazelor slabe și a sărurilor cu hidroliză alcalină (BOH și NaA) pentru o precizie de $\pm 0{,}1\%$ în funcție de $-\lg c = pc$.

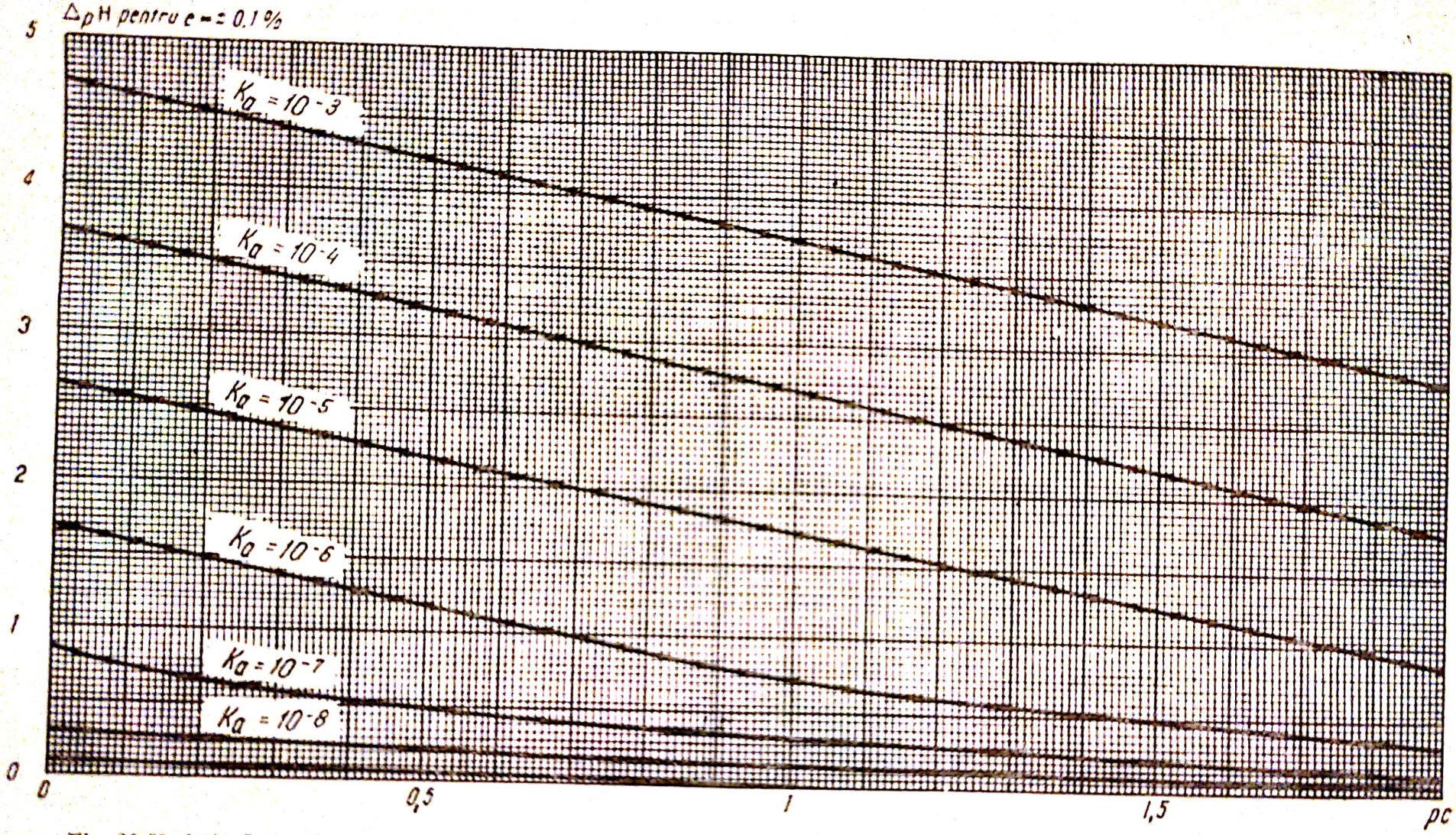


Fig. 29 Variaţia de pH (ΔpH) în jurul punctului de echivalenţă la titrarea acizilor slabi şi a sărurilor cu hidroliză acidă (HA şi BX), respectiv a bazelor slabe şi a sărurilor cu hidroliză alcalină (BOH şi NaA) pentru o precizie de ±0,1% în funcţie de $-\lg c = pc$.

Tabela 46

Condițiile de titrare cu NaOH a acizilor slabi monovalenți

Modul de lucru	Precizia ±1%	Precizia ±0,1%
În prezența indicatorilor obișnuiți	$c = 1\ n$, pînă la $K_a = 10^{-8}$ $c = 10^{-1}\ n$, pînă la $K_a = 10^{-7}$ $c = 10^{-2}\ n$, pînă la $K_a = 10^{-6}$ $c = 1\ n$, pînă la $K_a = 10^{-10}$ $c = 10^{-1}\ n$ pînă la $K_a = 10^{-9}$ $c = 10^{-2}\ n$, pînă la $K_a = 10^{-8}$	$c = 1\ n$, pînă la $K_a = 10^{-7}$ $c = 10^{-1}\ n$, pînă la $K_a = 10^{-6}$ $c = 10^{-2}\ n$, pînă la $K_a = 10^{-5}$ $c = 1n$ pînă la $K_a = 10^{-9}$ $c = 10^{-1}\ n$, pînă la $K_a = 10^{-8}$ $c = 10^{-2}\ n$, pînă la $K_a = 10^{-7}$
În prezența amestecurilor de indicatori sau cu ajutorul soluției de comparație, sau în soluție cu forță ionică ridicată (soluție saturată cu NaCl)		

acidului ($-\lg c = pc$) și de constanta sa de disociație, pentru $e = \pm 1\%$, respectiv $e = \pm 0{,}1\%$.

Dacă acidul care se titrează are altă constantă de disociație decît una din valorile de pe grafic sau are altă concentrație decît $1\ n$, $10^{-1}\ n$ și $10^{-2}\ n$, valoarea ΔpH pentru $e = \pm 1\%$, respectiv pentru $e = \pm 0{,}1\%$, se va afla prin interpolare grafică.

Se obține o exactitate suficientă pentru valoarea ΔpH și cu ajutorul interpolării liniare.

Să considerăm astfel titrarea cu NaOH a *o*-nitrofenolului ($K_a = 6{,}8 \cdot 10^{-8}$) pentru $pc = 1$ ($c = 10^{-1}n$).

La punctul de echivalență:

$$[H^+] = \sqrt{\frac{10^{-14} \cdot 6{,}8 \cdot 10^{-8}}{5 \cdot 10^{-2}}} =$$

$$= 1{,}17 \cdot 10^{-10} \text{ și } p\text{H} = 9{,}93$$

Cu ajutorul graficului din figura 28 se află ΔpH = 1,5, astfel încît $p\text{H}_{99\%} = 9{,}93 - \frac{1{,}5}{2} =$ $= 9{,}18$, iar $p\text{H}_{101\%} = 9{,}93 + \frac{1{,}5}{2} = 10{,}68$.

În tabela 46 se dau condițiile de titrare a acizilor slabi în funcție de precizie și de concentrația acidului.

Dacă pentru o anumită concentrație acidul este mai slab și nu este posibilă titrarea în prezența indicatorilor obișnuiți de *p*H, se pot folosi indicatori de adsorbție sau turbidimetrici, însă și aceștia se folosesc cu precauție deoarece punctul lor de floculare depinde mult de concentrația acidului; ca urmare, plecînd de la cantități cunoscute de acid, se vor stabili în prealabil exact condițiile titrării acidului de concentrație necunoscută, care a fost însă în prealabil aproximativ stabilită.

În soluții cu o forță ionică ridicată, așa cum s-a arătat (p. 76), gradul de disociere a acizilor slabi (și a bazelor slabe) crește. În aceste condiții, adică în soluții concentrate

Scanned with OKEN Scanner

sau saturate de NaCl ori KCl, chiar acizii foarte slabi ($K_a < 10^{-9}$) se pot titra cu o precizie satisfăcătoare.

Dacă acidul de analizat este greu solubil în apă, atunci după cîntărirea unei anumite cantităţi se adaugă un exces dintr-o soluţie de NaOH, care se va titra cu HCl în prezenţa unui indicator care-şi schimbă culoarea la pH-ul de hidroliză al sării alcaline, NaA, a acidului şi care se va calcula plecînd de la formula:

$$[H^+] = \sqrt{\frac{P_{H_2O} \cdot K_a}{c}}. \qquad (II.13)$$

Dacă se adaugă acid sub acest pH, atunci se va neutraliza şi din NaOH care mai există şi care provine din soluţia adăugată, dar totodată va avea loc şi reacţia:

NaA + HCl = NaCl + HA, apărînd o soluţie tampon (NaH + HA), şi deci pot surveni erori mari. Chiar dacă pH-ul de hidroliză al sării NaA este 10, lucrîndu-se cu NaOH 10^{-1} n, rezultă că la acest pH, [NaOH] = 10^{-4} n, ceea ce înseamnă că, raportînd la concentraţia de 10^{-1} n, se face o eroare de +0,2% (10^{-4} mol NaOH se găsesc într-un volum dublu).

Bineînţeles că, pentru determinarea după această metodă a acizilor greu solubili în apă, constanta lor de disociaţie, precum şi concentraţia trebuie să întrunească condiţiile reclamate de exactitatea şi precizia titrării, aşa cum se arată în tabela 39 şi 41.

1. Determinarea acidului boric. Deoarece acidul boric este pe de o parte un acid mai puţin solubil (pentru soluţii saturate, la 20°C, $c = 7{,}7 \cdot 10^{-1}$ m) şi pe de altă parte un acid foarte slab ($K_a = 5{,}8 \cdot 10^{-10}$), nu se poate titra nici în prezenţa amestecurilor de indicatori şi nici cu ajutorul soluţiei de comparaţie. Titrarea cu NaOH în prezenţa unui indicator obişnuit este posibilă numai dacă acidul boric „se întăreşte". Aceasta se poate realiza pe două căi: în soluţie cu forţă ionică ridicată (adaos de NaCl) sau prin complexare şi trecere într-un acid bor-poliolic.

Titrarea în soluţie cu forţă ionică ridicată [48] se realizează prin adaos de NaCl. Soluţia trebuie să fie saturată în NaCl.

În acest scop, soluţiei de acid boric i se adaugă atîta clorură de sodiu solidă, încît după încălzire şi răcire să rămînă la fundul flaconului. Se titrează apoi cu NaOH 10^{-1} n sau $5 \cdot 10^{-2}$ n în prezenţă de timolftaleină (2 picături), pînă la virajul de la incolor la albastru.

La punctul de echivalenţă în absenţa de NaCl:

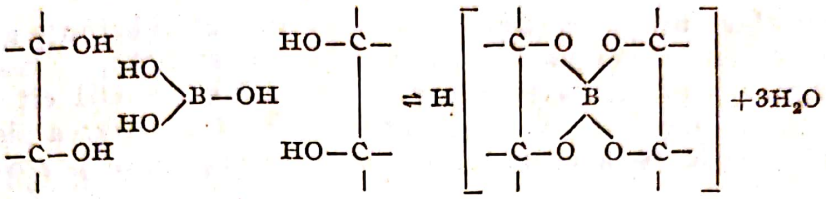
$$[H^+] = \sqrt{\frac{10^{-14} \cdot 5{,}8 \cdot 10^{-10}}{5 \cdot 10^{-2}}} = 1{,}08 \cdot 10^{-11} \text{ şi } p\text{H} = 10{,}97.$$

În aceleaşi condiţii (absenţa NaCl), intervalul de viraj al timolftaleinei este între pH = 9,4 — 10,6 adică sub pH-ul de echivalenţă.

În soluţia cu forţa ionică ridicată creşte constanta de disociere a acidului boric, deplasîndu-se pH-ul de echivalenţă înspre valori mai mici. În

aceste condiţii se deplasează spre valori mai mici de *p*H şi intervalul de viraj al indicatorului, dar curprinzînd şi valoarea *p*H-ului de echivalenţă. Aşa se explică rezultatele pe deplin satisfăcătoare ale acestei titrări.

Titrarea după prealabila complexare se realizează cu ajutorul unor polialcooli care conţin cel puţin două grupări hidroxil în poziţia cis, într-un acid complex, mai puternic disociat, după reacţia:



Pentru formarea acidului borocomplex se pot folosi mai multe substanţe ca: glicerina [49] manita, sorbita, fructoza, etilenglicolul etc.

Cel mai disociat acid borocomplex rezultă prin complexarea cu sorbită ($pK_a \simeq 3{,}6$), apoi cu manită şi fructoză ($pK_a \simeq 4$), cu glicerină ($pK_a \simeq 7{,}3$) cu etilenglicol ($pK_a \simeq 8{,}6$) [50].

Gluconatul de calciu, poliol mult mai accesibil, s-a dovedit [51] a fi tot aşa de potrivit ca şi manita pentru complexarea acidului boric în vederea titrării cu NaOH.

Soluţiei de acid boric i se adaugă un volum egal de glicerină în prealabil neutralizată cu NaOH (cu fenolftaleină pînă la roz) şi se titrează cu NaOH pînă la roz persistent, după care se adaugă 3—4 picături din soluţia alcoolică 0,1% de fenolftaleină. Se adaugă apoi încă un volum de glicerină (neutralizată în prezenţa fenolftaleinei şi în cazul cînd culoarea roz dispare, este un indiciu că iniţial glicerina fusese adăugată în cantitate insuficientă; se continuă titrarea şi eventual se repetă adaosul de glicerină pînă cînd culoarea roz persistă.

Dacă se foloseşte manită, glucoză sau zahăr invertit, cantităţile acestora vor fi mai reduse decît glicerina şi anume, aproximativ 2,2 g zahăr invertit, 0,5 — 0,7 g manită, 5—7 g glucoză, pentru 10 ml soluţie de acid boric aproximativ 10^{-1} *n*. La fel ca şi în cazul glicerinei, soluţiile acestor polili vor fi în prealabil neutralizate cu NaOH în prezenţă de fenolftaleină, pînă la roz.

În cazul folosirii gluconatului de calciu, se lucrează cu soluţia 2% a sării monohidratate: $Ca(C_6O_7H_9)_2 \cdot H_2O$ (în prealabil neutralizată pînă la roz faţă de fenolftaleină) din care se adaugă 28 ml la 10 ml $H_3BO_3 \simeq$ $\simeq 5 \cdot 10^{-2}$ *n* (raportul molar 1 H_3BO_3 : 2,5 gluconat de calciu) şi se titrează la rece pînă la roz persistent. Se pot determina astfel cantităţi de acid boric de la 3 pînă la 150 mg.

1ml NaOH 10^{-1} *n* corespunde la 6,1833 mg H_3BO_3.

2. **Determinarea fenolului.** Fenolul, fiind un acid chiar mai slab decît acidul boric ($K_a = 1{,}28 \cdot 10^{-10}$), nu se va putea titra în condiţii obişnuite.

În soluție de NaCl saturată titrarea poate avea loc în prezența indicatorului azoviolet [34].

Soluției aproximativ $5 \cdot 10^{-1}$ *n* de fenol i se adaugă atîta NaCl solidă, încît după încălzire la 70—80°C și răcire să rămînă NaCl nedizolvată. Se titrează ca NaOH $5 \cdot 10^{-1}$ *n* în prezență de azoviolet (8 picături soluție etalonică 0,05%) pînă la schimbarea culorii de la galben la roz.

3. **Determinarea amino-acizilor.** Amino-acizii sînt substanțe amfotere, în care caracterul acid și cel bazic se compensează reciproc în mare măsură și de aceea titrarea directă atît a grupei carboxil cu NaOH cît și a grupei bazice cu HCl nu duce la rezultate exacte. Pentru titrarea alcalimetrică este necesară o scădere a caracterului bazic, ceea ce se poate realiza pe două căi.

Cu ajutorul aldehidei formice [52]. Aminele primare $R—NH_2$ trec cu ajutorul aldehidei formice în baze Schiff, cu mult mai slabe, după reacția:

$$R - NH_2 + CH_2O \rightleftharpoons R - N = CH_2 + H_2O.$$

Reacția este reversibilă și în cazul amino-acizilor are drept consecință creșterea caracterului acid, din cauza scăderii caracterului bazic în urma formării bazei Schiff. În general, caracterul acid crește ca și cum noul acid rezultat ar avea $K_a \approx 10^{-5} - 10^{-6}$.

Se lucrează în modul următor; soluției neutre ($pH \approx 6—7$) a aminoacidului în concentrație de aproximativ $10^{-1}n$ i se adaugă 5 ml aldehidă formică 20% proaspăt preparată (pentru 25 ml soluție de amino-acid) și se titrează cu soluția de NaOH în prezența fenolftaleinei pînă la roșu ($pH \approx 9,0$).

Deoarece titrarea în prezența fenolftaleinei pînă la pH aproximativ 9,0 este susceptibilă de erori, se poate titra în prezența timolftaleinei, care virează de la incolor la albastru la $pH = 9,4$.

Sînt unii amino-acizi al căror derivat metilenic, obținut după adaosul de aldehidă formică, are încă un caracter bazic destul de puternic și de aceea, chiar titrarea în soluție apoasă în prezența timolftaleinei duce la erori mari. În acest caz trebuie să se recurgă la scăderea caracterului bazic al derivatului metilenic (în soluție alcoolică).

d. Titrarea acizilor slabi cu baze slabe. Curba de titrare

Reacția de titrare va fi:

$$HA + BOH = BA + H_2O,$$

astfel încît, pînă la punctul de echivalență, în soluție se află acidul slab HA încă netitrat și sarea BA.

Considerînd disocierea acidului HA:

$$HA \rightleftharpoons H^+ + A^-,$$

se poate scrie:

$$K_a = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]}.$$

respectiv

$$[H^+] = K_a \frac{[HA]}{[A^-]} = K_a \frac{[HA]}{c}.$$

Sarea fiind însă hidrolizată: $B^+ + A^- + H_2O \rightleftharpoons HA + BOH$, $[HA] = [HA]_{nehidrat} + [HA]_{BA} = a + x$, astfel încît dacă $c \gg x$, se obține:

$$[H^+] = K_a \frac{a + x}{c}. \qquad (II.89)$$

Pentru a calcula valoarea lui x se consideră constanta de hidroliză (II.22'):

$$K_h = \frac{[HA][BOH]}{[A^-][B^+]} = \frac{P_{H_2O}}{K_a K_b} = \frac{(a + x)x}{c^2}, \text{ de unde}$$

$$x = -\frac{a}{2} + \sqrt{\frac{a^2}{4} + \frac{P_{H_2O} \cdot c^2}{K_a \cdot K_b}}. \qquad (II.90)$$

Dacă sarea rezultată are o hidroliză apreciabilă, atunci în expresia constantei de hidroliză va trebui să se ia la numitor $c - x$, adică

$$K_h = \frac{x(a + x)}{(c - x)^2} \quad \text{sau:} \quad \left(1 - \frac{P_{H_2O}}{K_a K_b}\right) x^2 + \left(a + \frac{2c P_{H_2O}}{K_a K_b}\right) x - \frac{c^2 P_{H_2O}}{K_a K_b} = 0.$$

Dacă $\frac{P_{H_2O}}{K_a K_b} \ll 1$ și notînd: $a + \frac{2c P_{H_2O}}{K_a K_b} = A$, iar $\frac{c^2 P_{H_2O}}{K_a K_b} = B$,

se obține:

$$x = -\frac{A}{2} + \sqrt{\frac{A^2}{4} + B}$$

și relația II.89 devine:

$$[H^+] = K_a \cdot \frac{a + x}{c - x}.$$

Aceste formule se folosesc pentru a calcula $[H^+]$ foarte aproape de punctul de echivalență, cînd hidroliza nu mai este stînjenită de concentrația mare de HA.

Scanned with OKEN Scanner

La punctul de echivalenţă:

$$[H^+] = \sqrt{\frac{P_{H_2O} \cdot K}{K_b}}.$$

Imediat după punctul de echivalenţă, cînd există deci exces de BOH şi luînd $[BOH]_{exces} = b$, va fi:

$$A = b + \frac{2c\, P_{H_2O}}{K_a K_b}$$

şi $[BOH]_{hidr.} = y$, adică:

$$y = -\frac{A}{2} + \sqrt{\frac{A^2}{4} + B}$$

şi

$$[OH^-] = K_a \cdot \frac{b+y}{c-y}. \qquad \text{(II.91)}$$

La excese mai mari de BOH, $y \ll c$ şi în final se obţine:

$$y = -\frac{b}{2} + \sqrt{\frac{b^2}{4} + \frac{P_{H_2O} \cdot c^2}{K_a K_b}} \quad \text{şi} \quad [OH^-] = K_b \cdot \frac{b+y}{c}. \qquad \text{(II.91')}$$

În tabela 47 se dau valorile *p*H-ului corespunzătoare pentru unele momente ale titrării unui acid slab, $K_a = 10^{-5}$ în concentraţie $10^{-1}\, n$ cu diferite baze slabe, iar în figura 30 sînt reprezentate curbele de titrare corespunzătoare.

Tabela 47

Valorile *p*H-ului corespunzătoare pentru unele momente ale titrării unui acid slab, $K_a = 10^{-5}$ în concentraţie $10^{-1}\, n$ cu diferite baze slabe

K_b	*p*H										
	0%	10%	50%	90%	99%	99,9%	100%	100,1%	101%	110%	150%
10^{-4}	3,00	4,05	5,00	5,96	6,96	7,43	7,50	7,57	8,04	9,30	10,00
10^{-5}	3,00	4,05	5,00	5,96	6,79	6,98	7,00	7,02	7,21	8,30	9,00
10^{-6}	3,00	4,05	5,00	5,96	6,43	6,49	6,50	6,51	6,57	7,30	8,00

În tabela 48 se dau valorile *p*H-ului corespunzătoare pentru unele momente ale titrării unor acizi slabi în concentraţie $10^{-1}\, n$ cu o bază slabă, $K_a = 10^{-5}$, iar în figura 31 sînt reprezentate curbele de titrare corespunzătoare.

Scanned with OKEN Scanner

Tabela 48

Valorile *p*H-ului corespunzătoare pentru unele momente ale titrării unor acizi slabi în concentraţie 10^{-1} *n* cu o bază slabă, $K_b = 10^{-5}$

K_a	*p*H										
	0%	10%	50%	90%	99%	99,9%	100%	100,1%	101%	110%	150%
10^{-4}	2,50	3,05	4,00	4,96	5,96	6,43	6,50	6,57	70,4	8,30	9,00
10^{-5}	3,00	4,05	5,00	5,96	6,79	6,98	7,00	7,02	7,21	8,30	9,00
10^{-6}	3,50	5,05	6,00	6,96	7,43	7,49	7,50	7,51	7,57	8,30	9,00

Din figurile 30 şi 31, precum şi din datele cuprinse în tabelele 47 şi 48 rezultă că la titrarea acizilor slabi cu baze slabe variaţia *p*H-ului în jurul punctului de echivalenţă este mică. Evident, cu cît participanţii la reacţia de neutralizare au constante de disociere mai mari, cu atît ΔpH va fi mai mare. Abia dacă $K_a \approx 10^{-5}$ şi $K_b \approx 10^{-5}$, $(\Delta p\text{H})_{\pm 1\%} \approx 0{,}4$.

Calculînd *p*H pentru 99% şi 99,9% la titrarea acidului acetic ($K_a = 1{,}75 \cdot 10^{-5}$) cu hidroxid de amoniu ($K_b = 1{,}79 \cdot 10^{-5}$) în concentraţie 10^{-1} *n*, se obţin următoarele date:

pentru 99% acid neutralizat, $a = 5{,}02 \cdot 10^{-4}$, $x = 1{,}26 \cdot 10^{-4}$, $[H^+] = 2{,}19 \cdot 10^{-7}$ şi *p*H = 6,66;

pentru 99,9% acid neutralizat, $a = 5 \cdot 10^{-5}$, $x = 2{,}57 \cdot 10^{-4}$, $[H^+] = 1{,}07 \cdot 10^{-7}$ şi *p*H = 6,97.

La punctul de echivalenţă $[H^+] = \sqrt{\frac{P_{H_2O} \cdot K_a}{K_b}} = 10^{-7}$ şi *p*H = 7,00.

Pentru 0,1% exces de NH_4OH, $b = 5 \cdot 10^{-5}$, $x = 2{,}57 \cdot 10^{-4}$, $[OH^-] = 1{,}07 \cdot 10^{-7}$, *p*OH = 6,97 şi *p*H = 7,03, iar pentru 1% exces de NH_4OH

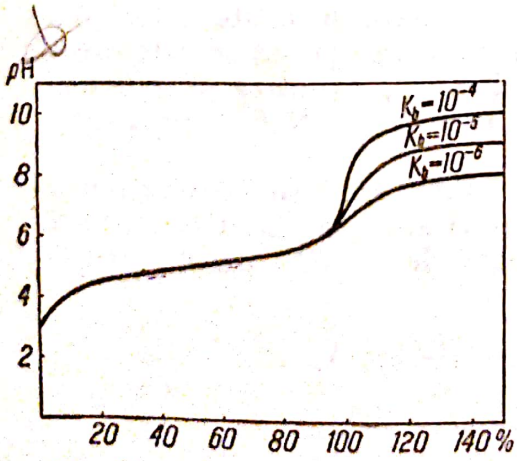


Fig. 30. Curbele de titrare ale unui acid slab, $K_a = 10^{-5}$ în concentraţie 10^{-1} *n* cu diferite baze slabe.

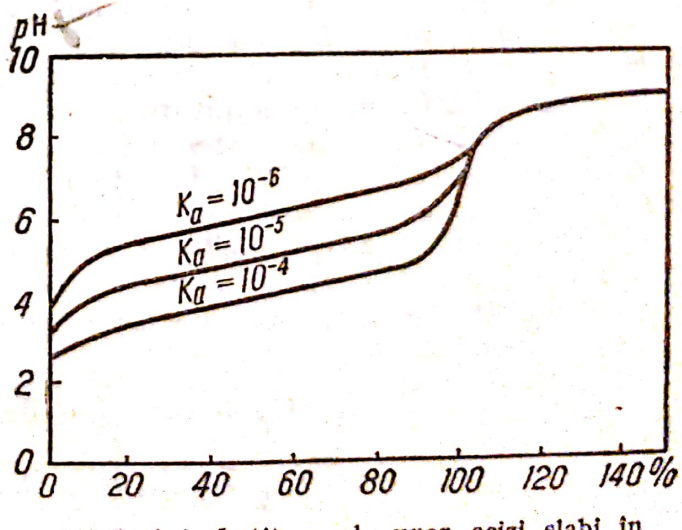


Fig. 31. Curbele de titrare ale unor acizi slabi în concentraţia de 10^{-1} *n* cu o bază slabă $K_b = 10^{-5}$.

$b = 4{,}98 \cdot 10^{-4}$, $x = 1{,}26 \cdot 10^{-4}$, $[OH^-] = 2{,}19 \cdot 10^{-7}$, $pOH = 6{,}66$, şi $pH = 7{,}34$.

Pentru o precizie de $\pm 1\%$ rezultă $\Delta pH = 0{,}68$ şi pentru o precizie de $\pm 0{,}1\%$, $\Delta pH = 0{,}06$.

Trebuie menţionat că la titrarea acizilor slabi cu baze slabe, concentraţia nu are o influenţă sensibilă asupra variaţiei pH-ului în jurul punctului de echivalenţă, deci asupra preciziei titrării.

În general, la titrarea acizilor slabi cu baze slabe şi invers, variaţia pH-ului în jurul punctului de echivalenţă este mică şi, de aceea, se va titra fie în prezenţa unui indicator mixt cu pH-ul de schimbare a culorii aproape de pH-ul de echivalenţă (o parte roşu-neutral soluţie alcoolică 0,1% cu o parte albastru de metilen soluţie apoasă 0,1% are pH-ul de schimbare a culorii 7), sau cu ajutorul unei soluţii de comparaţie.

Problema titrării acizilor slabi cu baze slabe se pune ori de cîte ori un asemenea acid se găseşte în prezenţa sării unei baze slabe cu un acid tare, de exemplu, acid acetic şi clorură de amoniu, cînd nu se poate titra cu NaOH, deoarece ar avea loc şi reacţia de deplasare a bazei slabe de către baza tare (NaOH).

e. Titrarea amestecurilor de acizi

1. Acizi tari în amestec. Amestecurile de acizi tari nu se pot titra decît în sensul determinării tuturor componenţilor. Este necesară fie îndepărtarea unuia sau dozarea printr-o metodă aparte a unui component, urmînd să se titreze celălalt, respectiv să se titreze împreună şi apoi prin diferenţă să se calculeze celălalt. Astfel într-un amestec de H_2SO_4 şi HCl sau H_2SO_4 şi HNO_3, pe o probă aparte se va determina gravimetric H_2SO_4 prin precipitare ca $BaSO_4$, iar pe o altă probă se va titra cu NaOH atît H_2SO_4 cît şi HCl respectiv HNO_3. În acelaşi amestec se poate determina în prealabil HCl prin precipitare cu $AgNO_3$, urmînd ca apoi să se determine H_2SO_4 sau HNO_3. În amestecul H_2SO_4, HCl şi HNO_3, urmează să se determine aparte H_2SO_4 şi HCl, iar după titrarea tuturor cu NaOH, prin diferenţă se va calcula cantitatea de HNO_3.

Amestecul $H_2SO_4 + HX$($X^- = NO_3^-$, Cl^-, ClO_4^- etc.) se poate analiza şi altfel [53]. Pe o probă se determină cu NaOH suma ambilor acizi, apoi o altă probă se tratează cu o suspensie apoasă de $BaCO_3$. Au loc următoarele reacţii:

$$H_2SO_4 + BaCO_3 = BaSO_4 + H_2O + CO_2$$

$$2HX + BaCO_3 = BaX_2 + H_2O + CO_2.$$

Se filtrează şi se spală cu apă precipitatul de $BaSO_4$ şi excesul de $BaCO_3$. În filtrat se determină apoi Ba^{2+}. Se calculează consumul de NaOH

corespunzător acidului HX (2HX pentru 1 Ba^{2+}), care se scade apoi din consumul total de NaOH. Se obține astfel cantitatea de H_2SO_4 din proba luată în lucru.

2. **Acizi tari în amestec cu acizi slabi.** Dacă într-un amestec de acid tare HX și acid slab HA se adaugă NaOH, neutralizarea acidului slab va începe practic numai cînd concentrația acidului tare va fi foarte mică, deoarece dacă $[A^-] > [A^-]_{HA}$, va avea loc reacția $A^- + HX = HA + X^-$. Punctul de echivalență va corespunde deci momentului cînd în soluție $[A^-]_{tot} = [A^-]_{HA}$ și cînd evident, conform formulei (II.9):

$$[H^+]_{100\%} = -\frac{K_a}{2} + \sqrt{\frac{K_a^2}{4} + K_a c} \simeq \sqrt{K_a \cdot c}.$$

Curba de titrare a amestecului de HX + HA va rezulta din articularea curbei de titrare a unui acid slab (fig. 27) într-un punct al curbei de titrare a unui acid tare cu NaOH (figura 21), situat undeva înainte de $pH = -\lg\sqrt{P_{H_2O}}$, așa cum se arată în figura 32. Acest punct de articulare a celor două curbe de titrare va corespunde primului punct de echivalență.

Pentru a calcula gradul de neutralizare al acidului HX la primul punct de echivalență este necesar să se cunoască $[H^+]_{HX} = [H^+]_{tot} - [H^+]_{HA} = -\lg\sqrt{K_a \cdot c} - x \leq 10^{-pT} - x = b$

Prin urmare $[H^+]_{tot} = b + x = 10^{-pT}$ și deci:

$$K_a = \frac{(b+x)x}{\frac{V_1}{V_2}c_{HA} - x} = \frac{V_2 \cdot 10^{-pT} \cdot x}{V_1 \cdot c_{HA} - V_2 x},$$

de unde:

$$= \frac{V_1 \cdot K_a c_{HA}}{V_2(K_a + 10^{-pT})},$$

adică:

$$b = 10^{-pT} - x = \frac{V_2 \cdot 10^{-pT}(K_a + 10^{-pT}) - V_1 K_a \cdot c_{HA}}{V_2(K_a + 10^{-pT})}$$

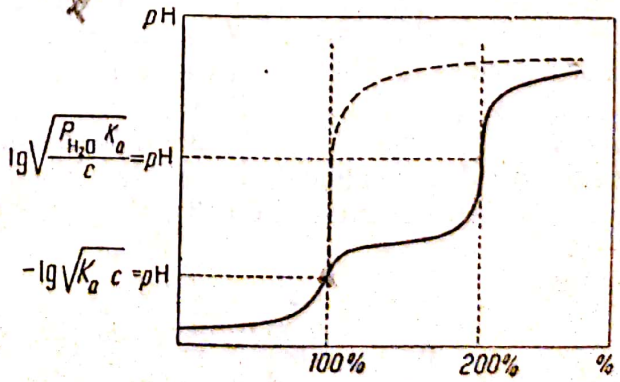


Fig. 32 Curbă de titrare a unui amestec de acid tare HX cu un acid slab HA.

respectiv:

$$\frac{V_2 \cdot 10^{-pT}(K_a + 10^{-pT}) - V_1 \cdot K_a \cdot c_{HA}}{1\,000\,(K_a + 10^{-pT})} \text{ moli HX în } V_2 \text{ ml,}$$

cantitate care față de $V_1 c_{HX}/1\,000$ moli inițial existentă în V_1 ml, reprezintă:

$$e = 100\,\frac{V_2 \cdot 10^{-pT}(K_a + 10^{-pT}) - V_1 K_a c_{HA}}{V_1 c_{HX}(K_a + 10^{-pT},} \%$$ acid HX neneutralizat,

adică:

$$a = 100\left(1 - \frac{V_2 10^{-pT}(K_a + 10^{-pT}) - V_1 K_a c_{HA}}{V_1 c_{HX}(K_a + 10^{-pT})}\right)\% \qquad \text{(II.92)}$$

Rezultatele calculelor privind gradul de neutralizare a al acidului tare la primul punct de echivalență în funcție de tăria acidului slab precum și de concentrație sînt trecute în tabela 49. S-a considerat $V_1 = 50$ ml și $V_2 = 100$ ml.

Tabela 49

Exactitatea determinării acizilor tari în funcție de tăria acidului slab și de concentrație.

Concentrația	K_a	$pH_{100\%}$	a (%)	e (%)
$c_{HX} = c_{HA} = 10^{-1}m$	10^{-3}	2,15	98,3	1,7
	10^{-5}	3,15	99,985	$1{,}5 \cdot 10^{-2}$
	10^{-7}	4,15	99,99985	$1{,}5 \cdot 10^{-4}$
$c_{HX} = c_{HA} = 10^{-2}m$	10^{-3}	2,65	86,4	13,6
	10^{-5}	3,65	99,84	$1{,}6 \cdot 10^{-1}$
	10^{-7}	4,65	99,9963	$3{,}7 \cdot 10^{-3}$

Rezultă deci că gradul de neutralizare a acidului tare HX la primul punct de echivalență, respectiv exactitatea determinării sale, va fi cu atît mai mare cu cît acidul (slab) HA va fi mai slab.

Precizia determinării acidului tare va fi hotărîtă însă de variația de pH în jurul acestui prim punct de echivalență și care va aduce o modificare a proprietății indicatorului (senzorului).

Pentru a calcula indicatorul este necesar așa cum se știe să se cunoască $[H^+]_{(100-e)\%}$ și $[H^+]_{(100+e)\%}$. Pentru aceasta este de observat că înainte de punctul de echivalență în soluție avem HX și HA, adică ne găsim în situația de după echivalență de la titrarea cu HCl a sărurilor cu hidroliză alcalină NaA (formula II.133), cînd $[H^+]_{tot} = [HX]_{netitrat} + [H^+]_{HA} = b + y$.

Așadar:

$$y = -\frac{b + K_a}{2} + \sqrt{\frac{(b + K_a)^2}{4} + K_a \frac{V_1}{V_2} c_{HA}}. \qquad \text{(II.133)}$$

Pentru (100—e)% NaOH adăugat $b = \frac{V_1 c_{HX}}{V_2} \cdot \frac{e}{100}$, astfel încît

$$[H^+]_{(100-e)\%} = \left(\frac{V_1 c_{HX}}{V_2} \cdot \frac{e}{100} + y\right). \qquad (II.93)$$

Mai departe înaintea punctului de echivalenţă $y \ll b$, încît:

$$[H^+]_{(100-e)\%} = \frac{V_1 c_{HX}}{V_2} \cdot \frac{e}{100}. \qquad (II.93')$$

După punctul de echivalenţă în soluţie avem: NaA + HA, adică o soluţie tampon şi ne găsim în situaţia de dinaintea echivalenţei de la titrarea sărurilor NaA cu HCl, adică:

$$[A^-]_{tot} = [A^-]_{NaA} + [A^-]_{HA} = \frac{V_1 c_{HA}}{V_2} \cdot \frac{e}{100} + x \text{ şi}$$

$$[HA] = \frac{V_1 c_{HA}}{V_2} \cdot \frac{100 - e}{100} - x.$$

Rezultă:

$$K_a = \frac{x\left(x + \frac{V_1 c_{HA}}{V_2} \cdot \frac{e}{100}\right)}{\frac{V_1 c_{HA}}{V_2} \cdot \frac{100 - e}{100} - x},$$

de unde:

$$x^2 + \left(K_a + \frac{V_1 c_{HA}}{V_2} \cdot \frac{e}{100}\right) x - K_a \frac{V_1 c_{HA}}{V_2} \frac{100 - e}{100} = 0, \qquad (II.94)$$

respectiv:

$$[H^+]_{(100+e)\%} = K_a \frac{\frac{V_1 c_{HA}}{V_2} \cdot \frac{100 - e}{100} - x}{\frac{V_1 c_{HA}}{V_2} \cdot \frac{e}{100} + x}. \qquad (II.95)$$

Mai departe după punctul de echivalenţă o dată cu creşterea concentraţiei sării NaA, $[A^-]_{HA} \ll [A^-]_{NaA}$, încît:

$$[H^+]_{(100-e)\%} = K_a \frac{\frac{V_1 c_{HA}}{V_2} \cdot \frac{100 - e}{100}}{\frac{V_1 c_{HA}}{V_2} \cdot \frac{e}{100}} = K_a \cdot \frac{100 - e}{e} \qquad (II.95')$$

În cazul celor trei exemple date anterior privind gradul de neutralizare a acidului tare HX, se obțin următoarele valori: pentru $K_a = 10^{-3}$, $\Delta pH_{\pm 1\%} = 0{,}04$; pentru $K_a = 10^{-5}$, $\Delta pH_{\pm 1\%} = 0{,}48$ și pentru $K_a = 10^{-7}$, $\Delta pH_{\pm 1\%} = 1{,}72$. Așadar și precizia determinării acidului tare HX va fi cu atît mai bună cu cît acidul (slab) HA va fi mai slab.

Este ușor de văzut că în jurul primului punct de echivalență, titrarea amestecului de HX + HA se va desfășura exact invers decît în cazul titrării unei sări alcaline NaA cu HCl (HX). De aceea pentru alegerea indicatorului, respectiv pentru calculul valorilor ΔpH se vor folosi datele din tabela 62, însă în care în loc de K_b se va lua $K_h = P_{H_2O}/K_a$. (În reacția NaA + HX $\rightleftharpoons$ NaX + HA sarea NaA funcționează ca o bază cu o constantă de disociere egală cu P_{H_2O}/K_a). Pentru alte concentrații și alte valori K_h valorile ΔpH se pot determina cu ajutorul graficelor din figurile 28 și 29 în care de asemenea în loc de K_a se va lua $K_h = P_{H_2O}/K_a$.

Condițiile unei asemenea titrări (la primul punct de echivalență) sînt trecute în tabelul 74, folosind deci $K_h = P_{H_2O}/K_a$.

În continuare acidul slab se va titra în mod obișnuit, deoarece sarea NaX formată pînă la primul punct de echivalență nu intervine în reacția: HA + NaOH. Așadar, la al doilea punct de echivalență:

$$[H^+]_{200\%} = \sqrt{\frac{P_{H_2O} \cdot K_a}{\frac{V_1}{V_2} \cdot c_{HA}}},$$

iar variația de pH, (ΔpH), se va determina cu ajutorul graficelor din figurile 28 și 29.

Se vede că precizia titrării acidului slab HA va fi cu atît mai mică, cu cît acid slab va fi mai slab, adică tocmai invers față de primul punct de echivalență, adică pentru titrarea acidului tare HX.

3. **Acizi slabi în amestec.** *Acizii sînt în concentrații egale.*

Dacă se consideră doi acizi slabi HA_1 și HA_2 în concentrații egale și primul este mai tare decît al doilea, atunci prin adăugarea unei baze tari se vor neutraliza parțial ambii acizi, însă cel mai tare evident într-o proporție mai mare. În această soluție, pentru fiecare acid în parte:

$$HA_1 \rightleftharpoons H^+ + A_1^- \text{ și } HA_2 \rightleftharpoons H^+ + A_2^-$$

respectiv:

$$K_1 = \frac{[H^+][A_1^-]}{[HA_1]} \text{ și } K_2 = \frac{[H^+][A_2^-]}{[HA_2]}$$

adică:

$$[H^+] = \frac{[HA_1]}{[A_1^-]} \cdot K_1 = \frac{[HA_2]}{[A_2^-]} \cdot K_2,$$

de unde:

$$\frac{K_1}{K_2} = \frac{[HA_2]}{[A_2^-]} : \frac{[HA_1]}{[A_1^-]}.$$

Se vede deci că cu cît raportul $\frac{K_1}{K_2}$ este mai mare, cu atît mai mare este $[A_1^-]$ şi mai mic $[A_2^-]$, deci cu atît se va neutraliza mai mult din HA_1 şi mai puţin din HA_2.

După cum se va vedea mai departe, pentru a calcula $[H^+]$ înainte şi după punctul de echivalenţă, este necesar să se cunoască gradul neutralizării acidului mai tare HA_1, la primul punct de echivalenţă, adică valoarea lui a.

În acest scop împărţim cele două constante de disociere K_1 şi K_2 şi se obţine expresia:

$$\frac{K_1}{K_2} = \frac{[A_1^-][HA_2]}{[A_2^-][HA_1]}. \qquad (II.96)$$

Dacă concentraţiile celor doi acizi sînt egale, atunci evident că la primul punct de echivalenţă $[HA_1] = [NaA_2]$ şi $[NaA_1] = [HA_2]$. Considerăm totală disociaţia celor două săruri NaA_1 şi NaA_2 şi deci se ia: $[HA_1] = [A_2^-]$ şi $[HA_2] = [A_1^-]$.

Dacă la începutul titrării $[HA_1] = [HA_2] = c$ şi volumul soluţiei este V_1, iar la sfîrşitul titrării volumul soluţiei este V_2, atunci la primul punct de echivalenţă avem:

$$[A_1^-] = [HA_2] = \frac{acV_1}{100 \cdot V_2} \text{ şi } [A_2^-] = [HA_1] = \frac{(100-a)cV_1}{100 \cdot V_2}.$$

Se obţine astfel:

$$\frac{K_1}{K_2} = \frac{\left(\frac{acV_1}{100V_2}\right)^2}{\left[\frac{(100-a)\,cV_1}{100V_2}\right]^2} = \frac{a^2}{(100-a)^2}$$

şi final:

$$\left(\frac{K_1}{K_2} - 1\right) a^2 - 2 \cdot 10^2 \cdot \frac{K_2}{K_1}\, a + 10^4 \cdot \frac{K_1}{K_2} = 0,$$

astfel încît

$$a = 10^2 \frac{K_1}{K_1 - K_2} - \sqrt{10^4 \frac{K_1 \cdot K_2}{(K_1 - K_2)^2}},$$

Scanned with OKEN Scanner

respectiv

$$a = 100\,\frac{\frac{K_1}{K_2} - \sqrt{\frac{K_1}{K_2}}}{\frac{K_1}{K_2} - 1}$$ şi dacă $\frac{K_1}{K_2} \gg 1$, final se obţine:

$$a = 100\left(1 - \sqrt{\frac{K_2}{K_1}}\right)\%. \qquad \text{(II.97)}$$

Valorile a pentru unele valori ale raportului $\frac{K_1}{K_2}$ sînt trecute în coloana 2 a tabelei 50.

Dacă considerăm şi în acest caz o disociere parţială a sării NaA_1 şi dacă luăm

$$[A_1^-] = \alpha_1[NaA_1],$$

respectiv dacă se ia:

$$[A_1^-] = \alpha_1 \frac{ac\,V_1}{100\,V_2},$$

se obţine:

$$\frac{K_1}{K_2} = \frac{\alpha_1 a^2}{(100 - a)^2},$$

respectiv ecuaţia finală de gradul II:

$$\left(\frac{K_1}{K_2} - \alpha_1\right)a^2 - 2 \cdot 10^2 \cdot \frac{K_1}{K_2}a + 10^4 \cdot \frac{K_1}{K_2} = 0,$$

de unde:

$$a = 100\left(1 - \sqrt{\frac{\alpha_1 K_2}{K_1}}\right). \qquad \text{(II.97')}$$

Este uşor de văzut că şi în acest caz o disociaţie parţială a sării NaA_1 ($\alpha_1 = 0{,}9$) nu are decît o influenţă redusă asupra valorii lui a.

Pentru alegerea indicatorului va fi necesar să se cunoască $[H^+]$ la primul punct de echivalenţă (100%), imediat înainte $(100 - e)\%$, şi după primul punct de echivalenţă $(100 + e)\%$.

Calculul $[H^+]$ *la primul punct de echivalenţă.* La adaosul cantităţii echivalente de NaOH are loc reacţia:

$$HA_1 + NaOH = NaA_1 + H_2O.$$

Sarea NaA_1 hidrolizează: $NaA_1 + H_2O \rightleftharpoons HA_1 + NaOH$, iar NaOH reacţionează cu HA_2: $HA_2 + NaOH = NaA_2 + H_2O$, astfel încît, în aceste

condiţii (adaosul cantităţii echivalente de NaOH), sarea NaA_1 s-a format în proporţie de $a\%$, iar sarea NaA_2 în proporţie de $(100 - a)\%$.
Dacă luăm în considerare disociaţia ambilor acizi, atunci se poate scrie:

$$K_1 = \frac{[A_1^-][H^+]}{[HA_1]} \text{ şi } K_2 = \frac{[A_2^-][H^+]}{[HA_2]}, \text{ respectiv}$$

$$[H^+] = K_1 \frac{[HA_1]}{[A_1^-]} \text{ şi } [H^+] = K_2 \frac{[HA_2]}{[A_2^-]}.$$

Prin multiplicarea între ele a celor două expresii de mai sus, se obţine:

$$[H^+]^2 = \frac{[HA_1][HA_2]}{[A_1^-][A_2^-]} K_1 K_2. \qquad (II.98)$$

Şi deoarece $[HA_1] = [A_2^-]$, iar $[A_1^-] = [HA_2]$, se obţine:

$$[H^+]_{100\%} = \sqrt{K_1 K_2}. \qquad (II.98')$$

Să considerăm acum parţială disociaţia sării NaA_1 a cărei concentraţie este mai mare la primul punct de echivalenţă, astfel încît $[A_1^-] = \alpha_1 [NaA_1]$ şi deci $[A_1^-] = \alpha_1 \cdot \frac{ac\,V_1}{100\,V_2}$.

Dacă considerăm acum şi disociaţia sării NaA_2 parţială, atunci $[A_2^-] = \alpha_2 [NaA_2]$, respectiv $[A_2^-] = \alpha_2 \frac{(100 - a)cV_1}{100\,V_2}$.

După înlocuire în formula (II.98) se obţine

$$[H^+]_{100} = \sqrt{\frac{K_1 K_2}{\alpha_1 \alpha_2}}. \qquad (II.98'')$$

Cum sarea NaA_2 s-a format numai în proporţie foarte redusă, disociaţia sa va fi practic totală, deci se ia $\alpha_2 = 1$ şi atunci:

$$[H^+]_{100\%} = \sqrt{\frac{K_1 K_2}{\alpha_1}}. \qquad (II.98''')$$

Este uşor de observat că, chiar pentru $\alpha_1 = 0{,}9$ valorile pH astfel calculate nu se deosebesc decît foarte puţin de cele obţinute cu ajutorul formulei (II.98'), şi anume cu 0,02 unităţi de pH, respectiv pH (formula II.98''') = pH (formula II.98'') — 0,02.

Calculul $[H^+]$ *înainte de primul punct de echivalenţă.*

Încă înainte de primul punct de echivalenţă începe să se formeze şi sarea NaA_2, astfel încît dacă notăm cu x proporţia formării acesteia (în %) pentru $(100 - e)\%$ NaOH adăugat, atunci în acest stadiu al titrării

Scanned with OKEN Scanner

sarea NaA_1 s-a format în proporţie de $[(100 - (e + x)]\%$. Rezultă, aşadar, că pentru $(100 - e)\%$NaOH avem:

$$[A_1^-] = \frac{[100 - (e + x)]cV_1}{100\ V_2},\quad [A_2^-] = \frac{xcV_1}{100\ V_2},\quad [HA_1] = \frac{(e + x)cV_1}{100\ V_2} \text{ şi}$$

$$[HA_2] = \frac{(100 - x)cV_1}{100V_2}.$$

Pentru a calcula $[H^+]$ considerăm soluţia tampon ce conţine HA_1 şi NaA_1 şi deoarece $[A_1^-]_{HA_1} \ll [A_1^-]_{NaA_1}$, rezultă:

$$[H^+]_{(100-e)\%} = K_1 \cdot \frac{[HA_1]}{[A_1^-]} = K_1 \frac{\frac{(e + x)cV_1}{100\ V_2}}{\frac{[100 - (e + x)]cV_1}{100\ V_2}} = K_1 \cdot \frac{e + x}{100 - (e + x)}. \quad \text{(II.99)}$$

Este necesar deci să se cunoască proporţia x în care s-a format sarea NaA_2, respectiv proporţia în care s-a neutralizat şi acidul mai slab HA_2.

Pentru a calcula pe x, introducem valorile stabilite pentru concentraţiile molare ale celor doi acizi HA_1 şi HA_2 şi ale sărurilor lor NaA_1 şi NaA_2, în formula (II.96). Se obţine:

$$\frac{K_1}{K_2} = \frac{\frac{[100 - (e + x)]cV_1}{100\ V_2} \cdot \frac{(100 - x)cV_1}{100\ V_2}}{\frac{xcV_1}{100\ V_2} \cdot \frac{(e + x)cV_1}{100\ V_2}} = \frac{(100 - e - x)(100 - x)}{x(e + x)},$$

adică o ecuaţie de gradul II, care se poate scrie şi sub forma:

$$\left(\frac{K_1}{K_2} - 1\right)x^2 + \left[e\left(\frac{K_1}{K_2} - 1\right) + 2 \cdot 10^2\right]x - 10^4 + 10^2 e = 0. \quad \text{(II.100)}$$

Cu valoarea x astfel calculată se află apoi cu ajutorul formulei (II.99) $[H^+]_{(100+e)\%}$.

Dacă considerăm parţială disociaţia sării NaA_1 respectiv dacă luăm:

$$[A_1^-] = \alpha_1[NaA_1] = \alpha_1 \frac{100 - (e + x)cV_1}{100\ V_2},$$

pentru ecuaţia de gradul II în x, se obţine forma:

$$\left(\frac{K_1}{K_2} - \alpha_1\right)x^2 + \left[e\left(\frac{K_1}{K_2} - \alpha_1\right) + 2\alpha_1 \cdot 10^2\right]x - \alpha_1(10^4 - 10^2 e) = 0 \quad \text{(II.100')}$$

Calculul $[H^+]$ *după primul punct de echivalenţă.*

După primul punct de echivalenţă excesul de NaOH neutralizează atît treapta a doua (acidul mai slab) cît şi restul din treapta întîi (acidul mai tare), rămasă ca atare.

Dacă proporția în care s-a neutralizat în continuare acidul mai tare HA_1 o notăm cu y (în %) pentru acest stadiu al titrării, adică pentru $(100 + e)\%$ NaOH adăugat, atunci sarea NaA_1 s-a format în proporție de $(a + y)\%$, iar sarea NaA_2 în proporție de $[(100 + e) - (a + y)]\%$. Rezultă deci că pentru $(100 + e)\%$ NaOH adăugat avem:

$$[A_1^-] = \frac{(a+y)cV_1}{100\,V_2}, \quad [A_2^-] = \frac{[(100-e)-(a+y)]cV_1}{100\,V_2}$$

și

$$[HA_1] = \frac{[100-(a+y)]\,cV_1}{100\,V_2} \text{ și } [HA_2] = \frac{(a+y-e)\,cV_1}{100\,V_2}.$$

Pentru a calcula $[H^+]$, considerăm soluția tampon ce conține HA_1 și NaA_1, astfel încît:

$$[H^+]_{(100+e)\%} = K_1 \cdot \frac{[HA_1]}{[A_1^-]} = K_1 \cdot \frac{\dfrac{[100-(a+y)]cV_1}{100\,V_2}}{\dfrac{(a+y)\,cV_1}{100\,V_2}} = K_1 \cdot \frac{100-(a+y)}{a+y}. \tag{II.101}$$

Este necesar deci să se cunoască proporția y în care s-a neutralizat în continuare acidul mai tare (trepta întîi) și după punctul de echivalență, pentru $(100 + e)\%$ NaOH adăugat.

În acest scop, înlocuim valorile $[A_1^-]$, $[A_2^-]$, $[HA_1]$ și $[HA_2]$, calculate mai sus, în formula (II.96). Se obține:

$$\frac{K_1}{K_2} = \frac{\dfrac{(a+y)cV_1}{100V_2} \cdot \dfrac{(a+y-e)cV_1}{100V_2}}{\dfrac{[(100+e)-(a+y)]cV_1}{100V_2} \cdot \dfrac{[100-(a+y)]\,cV_1}{100V_2}} =$$

$$= \frac{(a+y)(a+y-e)}{[(100+e)-(a+y)]\,[100-(a+y)]},$$

adică o ecuație de gradul II care se poate scrie și sub forma:

$$\left(\frac{K_1}{K_2} - 1\right)y^2 + \left[\frac{K_1}{K_2}(2a - 2\cdot 10^2 - e) - 2a + e\right]y +$$

$$+ \left[\frac{K_1}{K_2}(10^4 + a^2 - ae - 2\cdot 10^2 a + 10^2 e) - a^2 + ae\right] = 0. \tag{II.102}$$

Cu ajutorul valorii y astfel calculate, folosindu-se formula (II.101) se află apoi $[H^+]_{(100+e)\%}$.

Dacă considerăm şi în acest caz o disociaţie parţială a sării NaA_1, respectiv dacă luăm: $[A_1^-] = \alpha_1[NaA_1] = \alpha_1 \cdot \frac{(a+y)\,cV_1}{100\,V_2}$, pentru ecuaţia de gradul II în y se obţine forma:

$$\left(\frac{K_1}{K_2} - \alpha_1\right)y^2 + \left[\frac{K_1}{K_2}(2a - 2\cdot 10^2 - e) - \alpha_1(2a - e)\right]y +$$

$$+\left[\frac{K_1}{K_2}(10^4 + a^2 - ae - 2\cdot 10^2 a + 10^2 e) - \alpha_1(a^2 - ae)\right] = 0. \quad \text{(II.102')}$$

Din teoria generală a alegerii indicatorului (p. 145), se ştie că acesta se alege astfel încît intervalul său de viraj să fie cuprins între $pH_{(100-e)\%}$ şi $pH_{(100+e)\%}$, adică este necesar ca intervalul său de viraj pentru o anumită precizie a titrării de $\pm e\%$, să fie egal sau mai mic decît $\Delta pH = pH_{(100+e)\%} - pH_{(100-e)\%}$.

Oricum, este necesar ca schimbarea proprietăţii indicatorului să se poată observa în intervalul $pH_{(100-e)\%}$ şi $pH_{(100+e)\%}$ şi cum determinarea valorilor x şi y cu ajutorul formulelor (II.100) şi (II.102) reclamă calcule laborioase, s-au calculat aceste valori [54], precum şi a, pentru $\frac{K_1}{K_2}$ cuprins între 10^3 şi 10^{10} şi pentru $e = \pm 1\%$ şi $e = \pm 0{,}1\%$. S-au calculat apoi valorile $pH_{99\%}$, $pH_{99{,}9\%}$, $pH_{100{,}1\%}$ şi $pH_{101\%}$, respectiv valorile $(\Delta pH)_{\pm 0{,}1\%}$ şi $(\Delta pH)_{\pm 1\%}$ pentru aceleaşi valori ale raportului K_1/K_2. Toate aceste valori sînt trecute în tabela 50, iar în figura 33 sînt trecute valorile ΔpH în funcţie de $\lg \frac{K_1}{K_2}$ pentru $e = \pm 0{,}1\%$ şi $e = \pm 1\%$.

Tabela 50

Valorile a, x, y şi ΔpH în jurul punctului de echivalenţă, la titrarea în trepte intermediare a amestecurilor de acizi slabi în concentraţii egale [54]

$\frac{K_i}{K_{i+1}}$	a %	x pentru		y pentru		ΔpH	
		99%	99,9%	100,1%	101%	$e=\pm 1\%$	$e=\pm 0{,}1\%$
10^3	96,93	2,60	3,01	$4{,}85\cdot 10^{-2}$	$4{,}61\cdot 10^{-1}$	0,14	0,02
10^4	99,01	$6{,}08\cdot 10^{-1}$	$9{,}41\cdot 10^{-1}$	$4{,}83\cdot 10^{-2}$	$3{,}81\cdot 10^{-1}$	0,42	0,04
10^5	99,69	$9{,}06\cdot 10^{-2}$	$2{,}69\cdot 10^{-1}$	$5{,}05\cdot 10^{-2}$	$2{,}29\cdot 10^{-1}$	1,08	0,14
10^6	99,90	$9{,}80\cdot 10^{-3}$	$6{,}17\cdot 10^{-2}$	$3{,}83\cdot 10^{-2}$	$9{,}01\cdot 10^{-2}$	2,02	0,42
10^7	99,96	$9{,}90\cdot 10^{-4}$	$9{,}15\cdot 10^{-3}$	$3{,}09\cdot 10^{-2}$	$3{,}90\cdot 10^{-2}$	3,00	1,08
10^8	99,99	$9{,}90\cdot 10^{-5}$	$9{,}89\cdot 10^{-4}$	$9{,}02\cdot 10^{-3}$	$9{,}90\cdot 10^{-3}$	4,00	2,02
10^9	99,996	$9{,}01\cdot 10^{-6}$	$9{,}98\cdot 10^{-5}$	$3{,}90\cdot 10^{-3}$	$3{,}99\cdot 10^{-3}$	5,00	3,00
10^{10}	99,999	$9{,}90\cdot 10^{-7}$	$9{,}99\cdot 10^{-6}$	$9{,}90\cdot 10^{-4}$	$9{,}99\cdot 10^{-4}$	6,00	4,00

În continuare, pentru calculul indicatorului se află iniţial $pH_{100\%}$ cu ajutorul formulei (II.98') apoi din graficul cuprins în figura 33 se află ΔpH pentru raportul $\frac{K_1}{K_2}$ al respectivului amestec de acizi slabi în concentraţii egale şi pentru $e = \pm 1\%$ sau $e = \pm 0{,}1\%$.

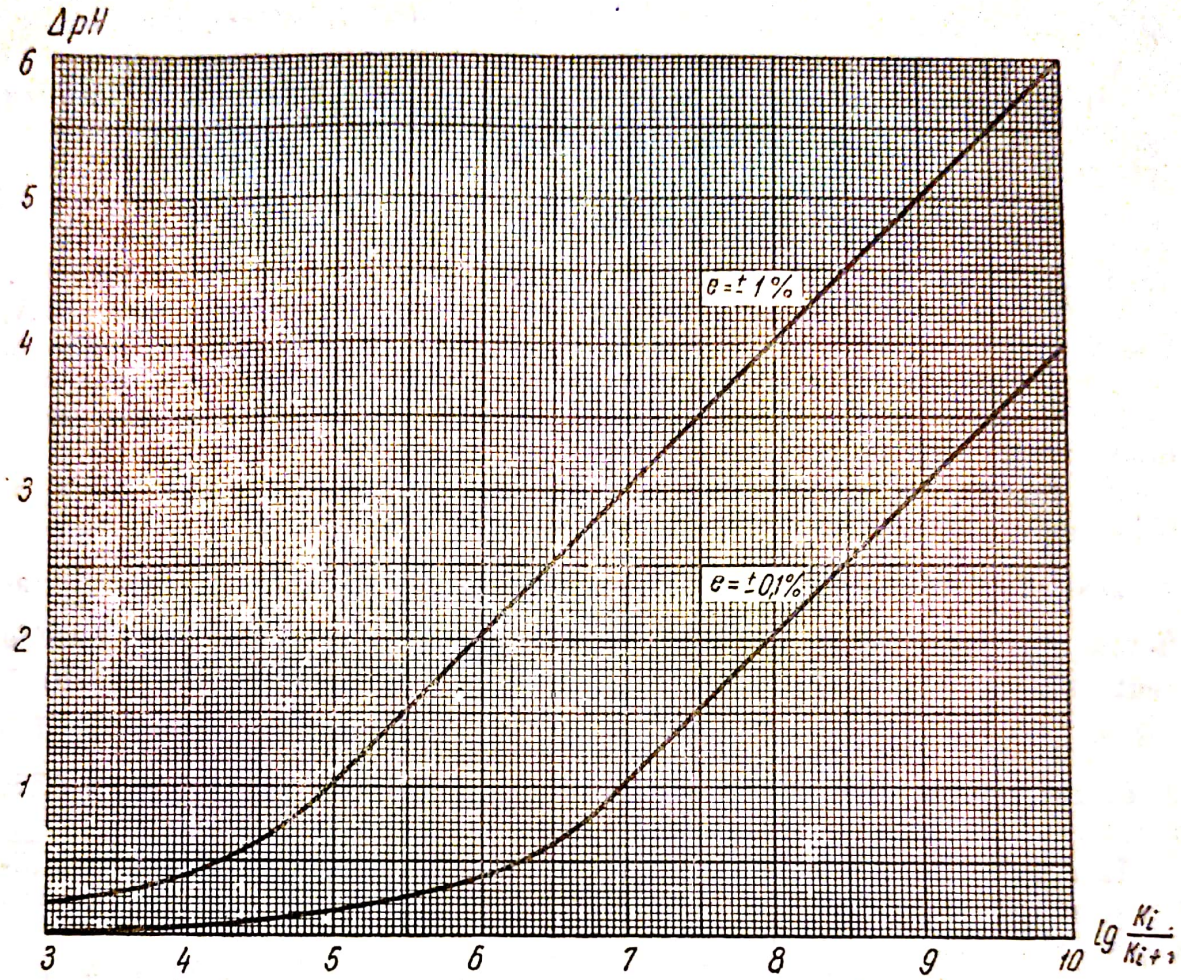


Fig. 33 Variaţia de pH (ΔpH) în jurul punctului de echivalenţă la titrarea acizilor slabi în concentraţii egale (acizi polivalenţi) pentru o precizie de $\pm 1\%$ şi $\pm 0{,}1\%$ în funcţie de $\lg \frac{K_i}{K_{i+1}}$.

Curba de titrare este simetrică, adică deoarece $p\mathrm{H}_{100\%} - p\mathrm{H}_{(100-e)\%} = p\mathrm{H}_{(100+e)\%} - p\mathrm{H}_{100\%}$, se află $p\mathrm{H}_{(100-e)\%} = p\mathrm{H}_{100\%} - \frac{1}{2}\Delta pH$ şi $pH_{(100+e)\%} = p\mathrm{H}_{100\%} + \frac{1}{2}\Delta p\mathrm{H}$.

Indicatorul se alege astfel încît intervalul său de viraj să fie cuprins între valorile de pH astfel calculate sau eventual ca una dintre limitele intervalului său de viraj să fie cuprins între aceste valori de pH. În acest din urmă caz, se va lucra mai precis folosind şi o soluţie de comparaţie.

Dacă $\Delta p\mathrm{H} < 1{,}00 - 0{,}70$ unităţi de pH, virajul indicatorului nu va fi net, precizia titrării va fi scăzută, deci mai mică decît precizia $\pm e$ aleasă.

Dacă în amestec ar fi mai mulţi acizi slabi: HA_1, HA_2, HA_n, atunci şi pentru titrarea la fiecare treaptă intermediară se vor folosi consideraţiile

şi formulele deduse pentru trepta I. Astfel pentru treapta i, $[H^+]_{i100\%} = \sqrt{K_i \cdot K_{i+1}}$ etc.

În acest caz se admite că în jurul punctului de echivalenţă i, hidroliza sării NaA_{i-1} este practic complet împiedicată de NaOH rezultat din hidroliza sării NaA_i.

După primul punct de echivalenţă, acidul mai slab HA_2 se va titra în continuare pînă la al doilea punct de echivalenţă, folosind pentru calculul indicatorului consideraţiile de la titrarea prin neutralizare cu baze tari a acizilor slabi (p.197). Se admite în acest caz că hidroliza sării NaA_1 este complet împiedicată de NaOH rezultat din hidroliza sării NaA_2.

Pentru neutralizarea ultimului acid HA_n (cel mai slab) se va folosi teoria şi toate consideraţiile expuse la neutralizarea cu NaOH a acizilor slabi monovalenţi HA.

Să considerăm acum amestecul de acid acetic ($K_1 = 1{,}75 \cdot 10^{-5}$) şi acid boric ($K_2 = 5{,}8 \cdot 10^{-10}$) în concentraţii $5 \cdot 10^{-2}$ n.

Deoarece $\frac{K_1}{K_2} = \frac{1{,}75 \cdot 10^{-5}}{5{,}8 \cdot 10^{-10}} = 3{,}31 \cdot 10^5$, iar $\lg \frac{K_1}{K_2} = 5{,}52$, cu ajutorul graficului din figura 28 se află $\Delta p\mathrm{H} = 1{,}50$ pentru $e = \pm 1\%$, astfel încît la neutralizarea acidului acetic $[H^+]_{100\%} = \sqrt{1{,}75 \cdot 10^{-5} \cdot 5{,}8 \cdot 10^{-10}} = 10^{-7}$, $p\mathrm{H} = 7{,}00$ iar $p\mathrm{H}_{99\%} = 7 - \frac{1{,}50}{2} = 6{,}25$ şi $p\mathrm{H}_{101\%} = 7 + \frac{1{,}50}{2} = 7{,}75$. Indicatorul trebuie deci să-şi modifice proprietăţile între $p\mathrm{H} = 6{,}25$ şi 7,75, pentru a nu avea o eroare mai mare decît $\pm 1\%$.

În continuare, acidul boric nu se va putea titra cu o precizie satisfăcătoare, deoarece pentru $K = 5{,}8 \cdot 10^{-10}$ şi $c_{NaOH} = 2{,}5 \cdot 10^{-2}$ n, pentru $e = \pm 1\%$, $\Delta p\mathrm{H} = 0{,}16$ (fig. 28).

Acizii sînt în concentraţii diferite.

Determinarea prin neutralizare a amestecurilor de acizi slabi în concentraţii diferite se întîlneşte nu numai în cazul amestecurilor ca atare, ci şi în cazuri speciale. Astfel, unii acizi aminopolicarboxilici (etilendiamintetraacetic H_4Y, 1,2-ciclohexandiamintetraacetic H_4T etc.). din cauza structurii lor betainice, au treapta I şi a II-a de disociaţie practic egal disociate şi deci un asemenea acid se poate considera ca fiind un amestec de acizi slabi în concentraţii diferite.

Cationiţii polifuncţionali, ca, de exemplu, cei ce conţin grupări —COOH şi —OH în proporţii diferite, se pot considera de asemenea ca amestecuri de acizi slabi în concentraţii neegale.

Desigur că şi anioniţii polifuncţionali ce conţin grupări amoniu de diferite tipuri, în proporţii diferite, se pot considera de asemenea ca fiind amestecuri de baze slabe în concentraţii neegale.

Pentru alegerea indicatorului în cazul titrării prin neutralizare a unui amestec de acizi slabi în concentraţii neegale, este necesar să cunoaştem în primul rînd $p\mathrm{H}$-ul la primul punct de echivalenţă.

Scanned with OKEN Scanner

Este necesar să cunoaştem de asemenea valorile de pH imediat înainte şi imediat după punctul de echivalenţă, în funcţie de precizia admisibilă a titrării.

În concluzie, va trebui să cunoaştem $pH_{100\%}$, $pH_{(100-e)\%}$ şi $pH_{(100+e)\%}$, unde cu e notăm precizia admisibilă ($\pm e\%$), iar indicatorul se va alege în funcţie de diferenţa $pH_{(100+e)\%} - pH_{(100-e)\%} = \Delta pH$.

După cum se ştie, cu cît diferenţa ΔpH este mai mare, cu atît titrarea poate fi mai precisă.

Să considerăm deocamdată că avem un amestec de doi acizi slabi HA_1 şi HA_2 în concentraţii diferite, astfel încît $K_1 < K_2$ şi să notăm

$$\frac{[HA_1]}{[HA_2]} = r = \frac{c}{c'}.$$

Calculul $[H^+]$ *la primul punct de echivalenţă.*

La primul punct de echivalenţă se vor neutraliza parţial ambii acizi, însă cel mai tare HA_1, evident, în proporţie, mai mare.

Dacă considerăm disociaţia ambilor acizi, atunci se poate scrie:

$$K_1 = \frac{[H^+][A_1^-]}{[HA_1]} \text{ şi } K_2 = \frac{[H^+][A_2^-]}{[HA_2]}, \text{ respectiv}$$

$$[H^+] = K_1 \frac{[HA_1]}{[A_1^-]} \text{ şi } [H^+] = K_2 \frac{[HA_2]}{[A_2^-]}.$$

Prin înmulţirea celor două expresii de mai sus se obţine:

$$[H^+]^2 = \frac{[HA_1][HA_2]}{[A_1^-][A_2^-]} K_1 K_2.$$

La primul punct de echivalenţă sarea NaA_1 s-a format în proporţie de $a\%$, iar sarea NaA_2 numai în proporţie de $r(100 - a)\%$, adică indiferent de concentraţiile celor doi acizi, numărul de moli de NaA_2 va fi egal cu numărul de moli de HA_1, respectiv $[A_2^-] = [HA_1]$.

Dacă notăm cu $c = [HA_1]_{iniţial}$. $c' = [HA_2]_{iniţial}$ şi cu V_1 şi V_2 volumul iniţial, respectiv volumul final, atunci la primul punct de echivalenţă avem:

$$[A_1^-] = \frac{a \cdot c \cdot V_1}{100 \cdot V_2}, \quad [HA_1] = [A_2^-] = \frac{r(100 - a) \cdot c' \cdot V_1}{100 \cdot V_2} \text{ şi}$$

$$[HA_2] = \frac{c' \cdot V_1}{V_2} - [A_2^-] = \left(\frac{100c' - (100 - a)c' \cdot r}{100}\right) \frac{V_1}{V_2}.$$

Prin înlocuire în formula (II.98) se obține:

$$[H^+]^2 = \frac{\left[r\left(\frac{100-a}{100}\right)\frac{c'V_1}{V_2}\right]\left[\left(\frac{100c' - (100-a)c' \cdot r}{100}\right)\frac{V_1}{V_2}\right]}{\frac{a \cdot c \cdot V_1}{100 \cdot V_2} \cdot \frac{r(100-a)c'V_1}{100 \cdot V_2}} \cdot K_1 \cdot K_2 =$$

$$= \frac{c'(10^2 - 10^2 r + ar)}{ac} K_1 \cdot K_2.$$

Prin împărțire cu $r = \frac{c}{c'}$ și după transformările necesare, final se obține [55]:

$$[H^+]_{100\%} = \sqrt{\frac{10^2 - 10^2 r + ar}{ar} K_1 \cdot K_2}. \qquad \text{(II.103)}$$

Dacă $r = 1$, $[H^+]_{100\%} = \sqrt{K_1 \cdot K_2}$, adică tocmai formula (II.98') pentru calculul $[H^+]_{100\%}$ la amestecurile de acizi slabi în concentrații egale.

Să considerăm acum parțială disociația sării NaA_1 a cărei concentrație este mai mare la primul punct de echivalență, astfel încît:

$$[A_1^-] = \alpha_1[NaA_1] \text{ și deci } [A_1^-] = \frac{a \cdot c \cdot V_1}{100 \cdot V_2}\alpha_1.$$

După înlocuire în formula (II.98) final, se obține:

$$[H^+]_{100\%} = \sqrt{\frac{10^2 - 10^2 r + ar}{\alpha_1 ar} K_1 K_2}. \qquad \text{(II.103')}$$

Chiar dacă $\alpha = 0{,}9$ este ușor de văzut că diferența între valorile de pH calculate cu formula (II.103') și cu formula (II.103) sînt foarte mici și de aceea în viitor se va lucra numai cu formula (II.103).

Din formula (II. 103) rezultă că pentru a calcula pH-ul la neutralizarea în treptele intermediare, trebuie să cunoaștem gradul de neutralizare în % a acidului mai tare, adică valoarea lui a.

La primul punct de echivalență, ionii de hidrogen se vor găsi în echilibru cu ambii anioni A_1^- și A_2^-. Se poate scrie deci:

$$[H^+] = K_1 \frac{[HA_1]}{[A_1^-]} = K_2 \frac{[HA_2^-]}{[A_2^-]},$$

$$\text{respectiv } \frac{K_1}{K_2} = \frac{[HA_2][A_1^-]}{[HA_1][A_2^-]}. \qquad \text{(II.96)}$$

Prin înlocuirea concentrațiilor particulelor ce se găsesc la primul punct de echivalență cu valorile deduse anterior, (p.217), se obține:

$$\frac{K_1}{K_2} = \frac{\left(\frac{100c' - (100 - c)c'r}{100}\right)\frac{V_1}{V_2} \cdot \frac{a \cdot c \cdot V_1}{100 \cdot V_2}}{\left(\frac{r(100 - a)c'V_1}{100 \cdot V_2}\right)^2} = \frac{10^2a - 10^2ar + a^2r}{10^4r - 2 \cdot 10^2ar + a^2r}$$

Această ecuație de gradul II se mai poate scrie și astfel:

$$\left(\frac{K_1}{K_2} - 1\right)a^2 + \left(10^2 - 2 \cdot 10^2 \cdot \frac{K_1}{K_2} - \frac{10^2}{r}\right)a + 10^4\frac{K_1}{K_2} = 0.$$

Dacă $\frac{K_1}{K_2} \geqslant 1$, ecuația devine [55]:

$$\frac{K_1}{K_2}a^2 + \left[10^2\left(1 - \frac{2K_1}{K_2} - \frac{1}{r}\right)\right]a + 10^4\frac{K_1}{K_2} = 0,$$

astfel încît

$$a = -\frac{10^2\left(1 - \frac{2K_1}{K_2} - \frac{1}{r}\right)}{\frac{2K_1}{K_2}} - \sqrt{\frac{\left[10^2\left(1 - \frac{2K_1}{K_2} - \frac{1}{r}\right)\right]^2}{\frac{4K_1^2}{K_2^2}} - 10^4}. \quad \text{(II.104)}$$

Dacă considerăm și în acest caz disociația parțială a sării NaA_1, deci dacă luăm $[A_1^-] = \alpha_1 [NaA_1]$, respectiv dacă se ia $[A_1^-] = \alpha_1 \frac{a \cdot c \cdot V_1}{100 \cdot V_2}$, se obține în forma finală următoarea ecuație de gradul II:

$$\left(\frac{K_1}{K_2} - \alpha_1\right)a^2 + \left(10^2 \cdot \alpha_1 - 2 \cdot 10^2\frac{K_1}{K_2} - \frac{10^2 \cdot \alpha_1}{r}\right)a + 10^4\frac{K_1}{K_2} = 0. \quad \text{(II.105)}$$

Calculul $[H^+]$ *înainte de primul punct de echivalență.*

Încă înainte de primul punct de echivalență începe să se formeze și sarea NaA_2, astfel încît dacă cu x notăm proporția formării acesteia (în % raportate la concentrația acidului HA_1) pentru $(100 - e)$ % NaOH adăugat, atunci în acest stadiu sarea NaA_1 s-a format în proporție de $[100 - (e + x)]$%, respectiv

$$[A_1^-] = \left[\frac{100 - (e + x)}{100}\right]\frac{cV_1}{V_2}, \text{ iar } [HA_1] = \frac{(e + x)cV_1}{100\,V_2},$$

În acest stadiu, $(100 - e)\%$ NaOH adăugat, sarea NaA_2 s-a format deci în proporție de $x\%$ (raportat la concentrația acidului HA_1), adică $[NaA_2] = [A_2^-] = \frac{x \cdot c \cdot V_1}{100\, V_2}$, iar numărul de moli de HA_2 va fi:

$$\frac{V_1 c'}{1\,000} - \frac{x \cdot V_1 c}{10^2 \cdot 1\,000} = \frac{V_1}{1\,000}\left(c' - \frac{xc}{100}\right),$$

respectiv:

$$[HA_2] = \left(c' - \frac{xc}{100}\right)\frac{V_1}{V_2}.$$

După înlocuirea acestor valori în formula (II.96) se obține:

$$\frac{K_1}{K_2} = \frac{\left[\left(c' - \frac{xc}{100}\right)\frac{V_1}{V_2}\right]\left[\left(1 - \frac{e+x}{100}\right)\frac{cV_1}{V_2}\right]}{\left[\left(\frac{e+x}{100}\right)\frac{cV_1}{V_2}\right]\left(\frac{x \cdot cV_1}{100\, V_2}\right)} =$$

$$= \frac{(100c' - xc)\,[100 - (e+x)]}{(e+x)x \cdot c} = \frac{(100 - xr)\,[100 - (e+x)]}{(e+x)x \cdot r},$$

adică o ecuație de gradul II care se mai poate scrie și sub forma

$$\left[r\left(\frac{K_1}{K_2} - 1\right)\right]x^2 + \left[e \cdot r\left(\frac{K_1}{K_2} - 1\right) + 10^2 r + 10^2\right]x - 10^4 + 10^2 e = 0. \quad \text{(II.106)}$$

Dacă considerăm parțială disociația sării NaA_1, respectiv dacă luăm:

$$[A_1^-] = \alpha_1[NaA_1] = \alpha_1\frac{[100 - (e+x)cV_1}{100\, V_2},$$

pentru ecuația de gradul II în x se obține forma:

$$\left[r\left(\frac{K_1}{K_2} - \alpha_1\right)\right]x^2 + \left[er\left(\frac{K_1}{K_2} - \alpha_1\right) + \alpha_1(10^2 r + 10^2)\right]x - \alpha_1(10^4 - 10^2 e) = 0. \quad \text{(II.106')}$$

Pentru a calcula $[H^+]$ pentru $(100 - e)\%$ NaOH adăugat, folosim acum expresia:

$$[H^+]_{(100-e)\%} = K_1\frac{[HA_1]}{[A_1^-]} = K_1\frac{e+x}{100 - (e+x)}. \quad \text{(II.107)}$$

Calculul $[H^+]$ după primul punct de echivalență.

După primul punct de echivalență, excesul de NaOH neutralizează atît acidul mai slab HA_2 cît și restul de acid mai tare HA_1 rămas ca atare. Dacă notăm cu $y\%$ proporția în care s-a neutralizat acidul mai tare HA_1, atunci pentru acest stadiu al titrării NaA_1 s-a format în proporție de $(a + y)\%$.

Deci:

$$[NaA_1] = [A_1^-] = \frac{(a+y)cV_1}{100\,V_2} \text{ şi } [HA_1] = \frac{100-(a+y)}{100} \cdot \frac{cV_1}{V_2},$$

iar $[NaA_2] = [A_2^-] = \frac{(100+e)c \cdot V_1}{100\,V_2} - \frac{(a+y)cV_1}{100\,V_2} = \frac{[(100+e)-(a+y)]}{100} \cdot \frac{cV_1}{V_2}$ şi

$$[HA_2] = \frac{c'V_1}{V_2} - \frac{[(100+e)-(a+y)]}{100} \cdot \frac{cV_1}{V_2} = \frac{V_1}{V_2}\left[c' - \frac{[(100+e)-(a+y)]c}{100}\right].$$

După înlocuire în formula (II. 96) se obţine:

$$\frac{K_1}{K_2} = \frac{\left[c' - \frac{[(100+e)-(a+y)]c}{100}\right]\frac{V_1}{V_2} \cdot \left(\frac{a+y}{100}\right)\frac{cV_1}{V_2}}{\left(1-\frac{a+y}{100}\right)\frac{cV_1}{V_2} \cdot \frac{[100+e-(a+y)]}{100} \cdot \frac{cV_1}{V_2}} =$$

$$= \frac{\left(\frac{10^2}{r} - 10^2 - e + a + y\right)(a+y)}{(10^2 - a - y)(10^2 + e - a - y)},$$

ecuaţie de gradul II, care se poate scrie şi sub forma:

$$\left(\frac{K_1}{K_2} - 1\right)y^2 + \left[\frac{K_1}{K_2}(2a - e - 2 \cdot 10^2) + 10^2 - 2a - \frac{10^2}{r} + e\right]y +$$

$$+\left[\frac{K_1}{K_2}(a^2 + 10^2 e - ae + 10^4 - 2 \cdot 10^2 a) + a\left(10^2 + e - a - \frac{10^2}{r}\right)\right] = 0. \quad \text{(II.108)}$$

Dacă considerăm şi în acest caz o disociaţie parţială a sării NaA_1, respectiv dacă luăm:

$[A_1^-] = [NaA_1] = \alpha_1 \frac{(a+y)cV_1}{100\,V_2}$, pentru ecuaţia de gradul II în y se obţine forma:

$$\left(\frac{K_1}{K_2} - \alpha_1\right)y^2 + \left[\frac{K_1}{K_2}(2a - e - 2 \cdot 10^2) - \alpha_1(2a - e) + 10^2 - \frac{10^2}{r}\right]y +$$

$$+\left[\frac{K_1}{K_2}(a^2 + 10^2 e - ae + 10^4 - 2 \cdot 10^2 a) - \alpha_1 a(a - e) + a\left(10^2 - \frac{10^2}{r}\right)\right] = 0. \quad \text{(II.108')}$$

Pentru a calcula $[H^+]$ pentru $(100+e)\%$ NaOH adăugat, folosim expresia:

$$[H^+]_{(100+e)\%} = K_1 \frac{[HA_1]}{[A_1^-]} = K_1 \frac{100-(a+y)}{a+y}. \quad \text{(II.109)}$$

Deoarece formulele (II.106) şi (II.108) care permit calculul lui x şi y, valori care servesc apoi pentru a calcula $pH_{(100-e)\%}$ şi $pH_{(100+e)\%}$, reclamă calcule laborioase, s-au calculat aceste valori pentru $\frac{K_1}{K_2}$ cuprins între

Tabela 51

Valorile a, x, y şi ΔpH în jurul punctului de echivalenţă la titrarea în trepte intermediare a amestecului de acizi slabi în concentraţii neegale [55]

K_1/K_2	r	a%	x		y		ΔpH	
			99%	99,9%	100,1%	101%	$\varepsilon =$ ±1%	$\varepsilon =$ ±0,1%
10^3	10^{-2}	73,01	26,44	—	—	$4{,}51 \cdot 10^{-1}$	0,02	< 0,02
	10^{-1}	90,53	8,95	—	—	$4{,}41 \cdot 10^{-1}$	0,04	< 0,02
	1	96,93	2,60	—	—	$4{,}61 \cdot 10^{-1}$	0,14	< 0,02
	10^1	99,00	$5{,}48 \cdot 10^{-1}$	—	—	$4{,}35 \cdot 10^{-1}$	0,45	< 0,02
	10^2	99,72	$4{,}48 \cdot 10^{-2}$	$4{,}31 \cdot 10^{-1}$	$2{,}01 \cdot 10^{-1}$	$2{,}39 \cdot 10^{-1}$	1,42	0,14
10^4	10^{-2}	90,49	9,00	—	—	$4{,}63 \cdot 10^{-1}$	0,05	< 0,02
	10^{-1}	96,88	2,63	—	—	$4{,}60 \cdot 10^{-1}$	0,14	< 0,02
	1	99,01	$6{,}08 \cdot 10^{-1}$	—	—	$3{,}81 \cdot 10^{-1}$	0,42	< 0,02
	10^1	99,68	$9{,}04 \cdot 10^{-2}$	$2{,}65 \cdot 10^{-1}$	$6{,}40 \cdot 10^{-2}$	$2{,}37 \cdot 10^{-1}$	1,13	0,14
	10^2	99,90	$9{,}70 \cdot 10^{-3}$	$5{,}90 \cdot 10^{-2}$	$4{,}34 \cdot 10^{-2}$	$9{,}11 \cdot 10^{-2}$	2,05	0,45
10^5	10^{-2}	96,88	2,64	—	—	$4{,}56 \cdot 10^{-1}$	0,14	< 0,02
	10^{-1}	99,00	$6{,}10 \cdot 10^{-1}$	—	—	$3{,}85 \cdot 10^{-1}$	0,42	< 0,02
	1	99,68	$9{,}06 \cdot 10^{-2}$	$2{,}69 \cdot 10^{-1}$	$5{,}05 \cdot 10^{-2}$	$2{,}29 \cdot 10^{-1}$	1,08	0,14
	10^1	99,90	$9{,}79 \cdot 10^{-3}$	$6{,}16 \cdot 10^{-4}$	$4{,}41 \cdot 10^{-2}$	$9{,}11 \cdot 10^{-2}$	2,06	0,46
	10^2	99,96	$9{,}88 \cdot 10^{-4}$	$9{,}07 \cdot 10^{-3}$	$3{,}11 \cdot 10^{-2}$	$2{,}90 \cdot 10^{-2}$	3,03	1,09
10^6	10^{-2}	99,00	$6{,}10 \cdot 10^{-1}$	—	—	$3{,}84 \cdot 10^{-1}$	0,42	< 0,02
	10^{-1}	99,68	$0{,}06 \cdot 10^{-2}$	$2{,}69 \cdot 10^{-1}$	$5{,}02 \cdot 10^{-2}$	$2{,}28 \cdot 10^{-1}$	1,09	0,14
	1	99,90	$9{,}80 \cdot 10^{-3}$	$6{,}17 \cdot 10^{-2}$	$3{,}83 \cdot 10^{-2}$	$9{,}01 \cdot 10^{-2}$	2,02	0,42
	10^1	99,96	$9{,}81 \cdot 10^{-4}$	$9{,}14 \cdot 10^{-3}$	$3{,}08 \cdot 10^{-2}$	$3{,}90 \cdot 10^{-2}$	3,01	1,08
	10^2	99,99	$9{,}89 \cdot 10^{-5}$	$9{,}89 \cdot 10^{-4}$	$9{,}02 \cdot 10^{-3}$	$9{,}90 \cdot 10^{-3}$	4,00	2,01
10^7	10^{-2}	99,68	$9{,}06 \cdot 10^{-2}$	$2{,}69 \cdot 10^{-1}$	$5{,}00 \cdot 10^{-2}$	$2{,}29 \cdot 10^{-1}$	1,09	0,14
	10^{-1}	99,90	$9{,}80 \cdot 10^{-3}$	$6{,}17 \cdot 10^{-2}$	$3{,}82 \cdot 10^{-2}$	$9{,}01 \cdot 10^{-2}$	2,02	0,42
	1	99,96	$9{,}90 \cdot 10^{-4}$	$9{,}15 \cdot 10^{-3}$	$3{,}09 \cdot 10^{-2}$	$3{,}90 \cdot 10^{-2}$	3,00	1,08
	10^1	99,99	$9{,}90 \cdot 10^{-5}$	$9{,}88 \cdot 10^{-4}$	$9{,}01 \cdot 10^{-3}$	$9{,}01 \cdot 10^{-3}$	4,01	2,01
	10^2	99,996	$9{,}90 \cdot 10^{-6}$	$9{,}98 \cdot 10^{-5}$	$3{,}90 \cdot 10^{-3}$	$3{,}99 \cdot 10^{-3}$	5,01	3,01
10^8	10^{-2}	99,90	$9{,}30 \cdot 10^{-3}$	$6{,}17 \cdot 10^{-2}$	$3{,}83 \cdot 10^{-2}$	$9{,}01 \cdot 10^{-2}$	2,00	0,42
	10^{-1}	99,96	$9{,}86 \cdot 10^{-4}$	$9{,}15 \cdot 10^{-3}$	$3{,}08 \cdot 10^{-2}$	$3{,}89 \cdot 10^{-2}$	3,01	1,07
	1	99,99	$9{,}90 \cdot 10^{-5}$	$9{,}89 \cdot 10^{-4}$	$9{,}02 \cdot 10^{-3}$	$9{,}90 \cdot 10^{-3}$	4,00	2,02
	10^1	99,996	$9{,}90 \cdot 10^{-6}$	$9{,}96 \cdot 10^{-5}$	$3{,}90 \cdot 10^{-3}$	$3{,}99 \cdot 10^{-3}$	5,01	3,00
	10^2	99,999	$9{,}90 \cdot 10^{-7}$	$9{,}99 \cdot 10^{-6}$	$9{,}90 \cdot 10^{-4}$	$9{,}99 \cdot 10^{-4}$	6,01	4,00
10^9	10^{-2}	99,96	$9{,}89 \cdot 10^{-4}$	$9{,}15 \cdot 10^{-3}$	$3{,}08 \cdot 10^{-2}$	$3{,}90 \cdot 10^{-2}$	3,01	1,08
	10^{-1}	99,99	$9{,}90 \cdot 10^{-5}$	$9{,}89 \cdot 10^{-4}$	$9{,}90 \cdot 10^{-3}$	$9{,}90 \cdot 10^{-3}$	4,01	2,01
	1	99,996	$9{,}90 \cdot 10^{-6}$	$9{,}98 \cdot 10^{-5}$	$3{,}90 \cdot 10^{-3}$	$3{,}99 \cdot 10^{-3}$	5,00	3,00
	10^1	99,999	$9{,}90 \cdot 10^{-7}$	$9{,}99 \cdot 10^{-6}$	$9{,}90 \cdot 10^{-4}$	$9{,}99 \cdot 10^{-4}$	6,01	4,00
	10^2	99,9996	$9{,}90 \cdot 10^{-8}$	$9{,}99 \cdot 10^{-7}$	$3{,}99 \cdot 10^{-4}$	$3{,}99 \cdot 10^{-4}$	7,01	5,00
10^{10}	10^{-2}	99,99	$9{,}90 \cdot 10^{-5}$	$9{,}89 \cdot 10^{-4}$	$9{,}90 \cdot 10^{-3}$	$9{,}90 \cdot 10^{-3}$	4,01	2,01
	10^{-1}	99,996	$9{,}90 \cdot 10^{-6}$	$9{,}98 \cdot 10^{-5}$	$3{,}90 \cdot 10^{-3}$	$3{,}99 \cdot 10^{-3}$	5,01	3,00
	1	99,999	$9{,}90 \cdot 10^{-7}$	$9{,}99 \cdot 10^{-6}$	$9{,}90 \cdot 10^{-4}$	$9{,}99 \cdot 10^{-4}$	6,01	40,0
	10^1	99,9996	$9{,}90 \cdot 10^{-8}$	$9{,}99 \cdot 10^{-7}$	$3{,}99 \cdot 10^{-4}$	$3{,}99 \cdot 10^{-4}$	7,01	5,00
	10^2	99,9999	$9{,}90 \cdot 10^{-9}$	$9{,}99 \cdot 10^{-8}$	$9{,}99 \cdot 10^{-5}$	$9{,}99 \cdot 10^{-5}$	8,00	6,00

Scanned with OKEN Scanner

10^3 și 10^{10} și pentru r cuprins între 10^{-2} și 10^2, precum și valorile lui a în aceleași condiții [55].

S-au calculat apoi valorile $pH_{99\%}$, $pH_{99,9\%}$, $pH_{100,1\%}$ și $pH_{101\%}$ pentru aceleași valori ale raportului $\frac{K_1}{K_2}$ și pentru r cuprins între 10^{-2} și 10^2.

Cum titrarea este simetrică, chiar pentru r diferit de 1, rezultă că $pH_{(100-e)\%} = pH_{100\%} - \frac{1}{2}(\Delta pH)_e$ și $pH_{(100+e)\%} = pH_{100\%} + \frac{1}{2}(\Delta pH)_e$.

În tabela 51 se dau valorile pentru a, x, y și ΔpH în funcție de $\frac{K_1}{K_2}$ și de r pentru $e = \pm 1\%$ și $e = \pm 0{,}1\%$ (pentru $r = 1$, a s-a calculat cu formula (II.97).

Pentru calculul indicatorului se determină la început valoarea lui a cu ajutorul formulei (II.104) apoi pH-ul la punctul de echivalență cu ajutorul formulei (II.103). Valorile a se pot obține cu o exactitate suficientă și prin interpolare liniară.

În continuare, cu ajutorul curbelor din figura 34 sau figura 35 se află variația de pH din jurul punctului de echivalență (ΔpH) pentru $e = \pm 1\%$ și $e = \pm 0{,}1\%$.

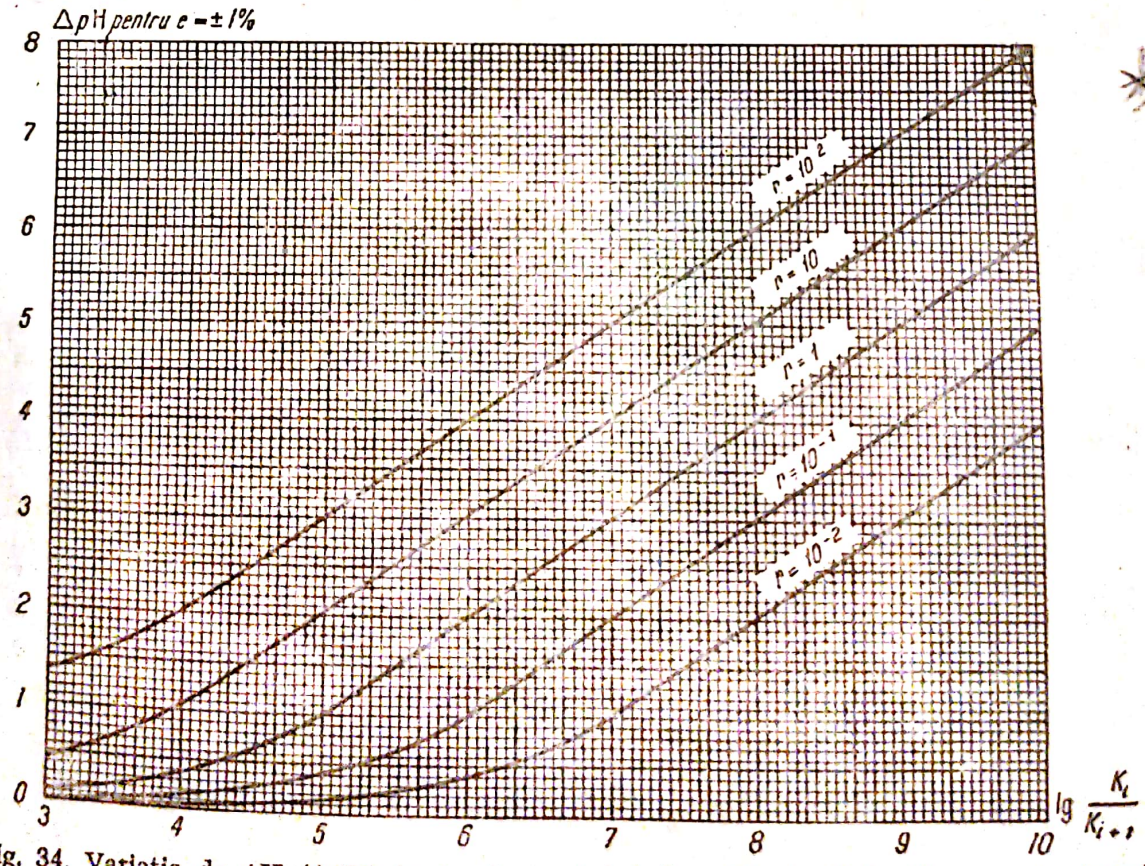


Fig. 34. Variația de pH (ΔpH) în jurul punctului de echivalență la titrarea amestecurilor de acizi slabi în concentrații neegale pentru o precizie de $\pm 1\%$ și la diferite valori ale raportului $\frac{c}{c'} = r$, în funcție de $\lg \frac{K_i}{K_{i+1}}$

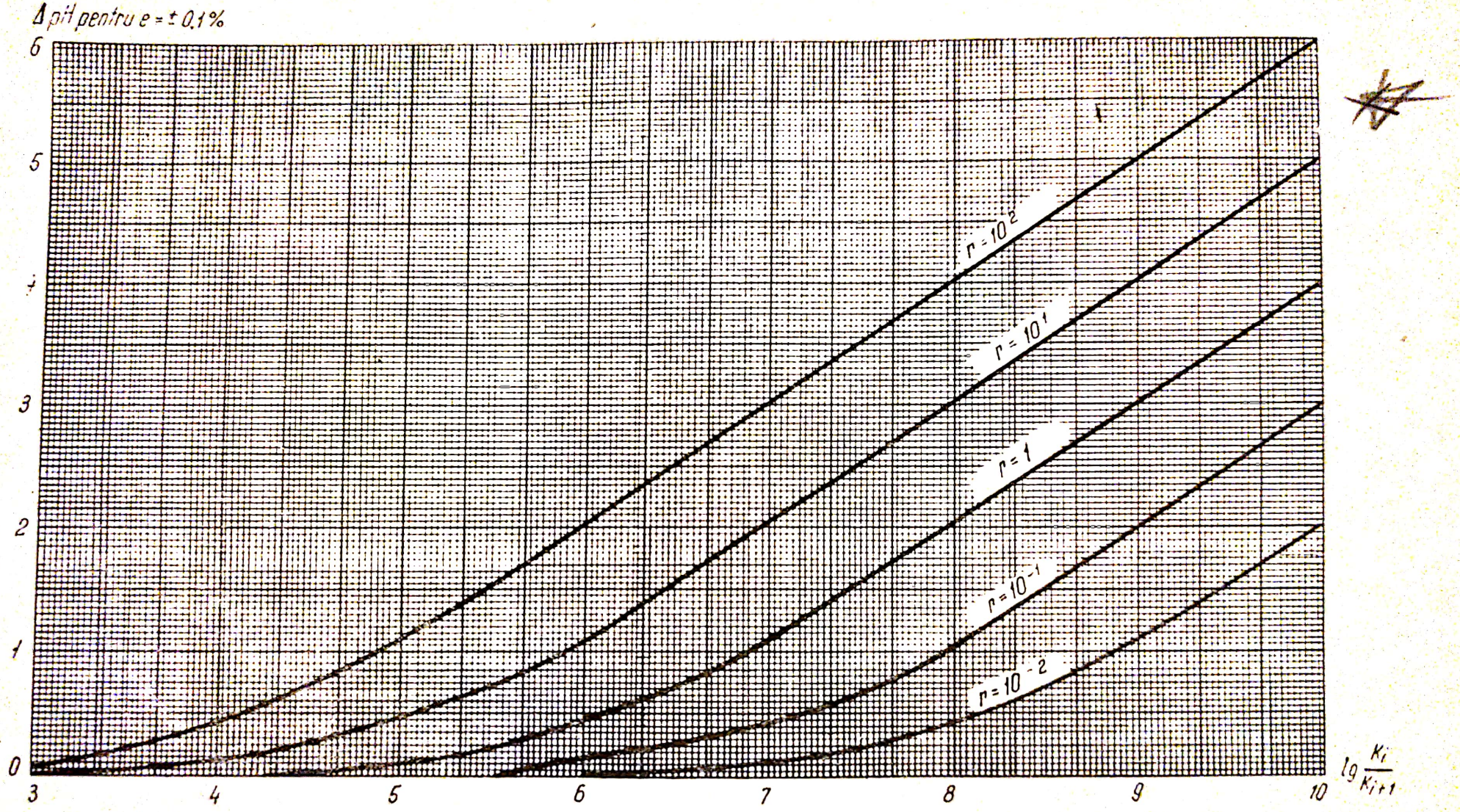


Fig. 35. Variația de pH (ΔpH) în jurul punctului de echivalență la titrarea amestecurilor de acizi slabi în concentrații neegale pentru o precizie de $\pm 0{,}1\%$ și la diferite valori ale raportului $\frac{c}{c'} = r$, în funcție de $\lg \frac{K_i}{K_{i+1}}$.

Indicatorul trebuie să-şi modifice proprietatea, adică să aibă un viraj observabil între $pH_{(100-e)\%} = pH_{100\%} - \frac{1}{2}(\Delta pH)_e$ şi $pH_{(100+e)\%} = pH_{100\%} + \frac{1}{2}(\Delta pH)_e$.

Dacă folosim figura 34 sau 35, atunci valorile $\lg \frac{K_1}{K_2}$ intermediare celor de pe grafic se iau prin interpolare între curbele corespunzătoare.

Să considerăm acum un amestec de acid acetic ($K_1 = 1{,}75 \cdot 10^{-5}$) şi acid boric ($K_2 = 5{,}8 \cdot 10^{-10}$, $c = 2{,}5 \cdot 10^{-2}\ n$), astfel încît $r = 10$. Pentru $\frac{K_1}{K_2} = \frac{1{,}75 \cdot 10^{-5}}{5{,}8 \cdot 10^{-10}} = 3{,}31 \cdot 10^5$, deci pentru $\lg \frac{K_1}{K_2} = 5{,}52$, prin interpolare liniară între 99,90 $\left(\lg \frac{K_1}{K_2} = 5\right)$ şi 99,96 $\left(\lg \frac{K_1}{K_2} = 6\right)$, se obţine $a = 99{,}93\%$ şi $[H^+]_{100\%} = \sqrt{\frac{10^2 - 1\,000 + 999{,}3}{999{,}3} \cdot 1{,}75 \cdot 10^{-5} \cdot 5{,}8 \cdot 10^{-10}} = 3{,}18 \cdot 10^{-8}$, deci $pH_{100\%} = 7{,}50$.

Pentru $\lg \frac{K_1}{K_2} = 5{,}52$, $r = 10$ şi $e = \pm 1\%$, cu ajutorul graficului din figura 34 se obţine $\Delta pH = 2{,}60$, astfel încît $pH_{99\%} = 7{,}50 - \frac{2{,}60}{2} = 6{,}20$ şi $pH_{101\%} = 7{,}50 + \frac{2{,}60}{2} = 8{,}80$.

În continuare, după cum am văzut, pentru neutralizarea acidului boric, $\Delta pH = 0{,}16$ (p. 216), deci titrarea cu NaOH la al doilea punct de echivalenţă va fi puţin precisă. Prin adaos de NaCl deci folosind efectul salin, se va putea titra cu o precizie suficientă şi acidul boric (p. 198).

Să considerăm acum un amestec de mai mulţi acizi slabi în concentraţii neegale: HA_1, HA_2, $HA_3 \ldots HA_n$, astfel încît $K_1 > K_2 > \ldots > K_n$ şi $\frac{[HA_1]}{[HA_2]} = r_1$, $\frac{[HA_2]}{[HA_3]} = r_2$, $\ldots$ $\frac{[HA_{n-1}]}{[HA_n]} = r_{n-1}$. În acest caz, admitem că hidroliza sării NaA_{i-1} este complet impiedicată de NaOH rezultat la hidroliza sării NaA_i în vecinătatea punctului de echivalenţă i, toate consideraţiile şi formulele deduse pentru cazul a doi acizi se pot folosi şi pentru amestecurile de mai mulţi acizi în concentraţii neegale.

Pentru neutralizarea ultimului acid HA_n (cel mai slab) se va folosi teoria şi toate consideraţiile expuse la titrarea cu NaOH a acizilor slabi monovalenţi HA.

f. Titrarea acizilor polivalenţi

Deoarece un acid polivalent se comportă în soluţie întocmai ca un amestec de acizi slabi de tărie diferită, dar în concentraţii egale, toate consideraţiile expuse la neutralizarea amestecurilor de acizi slabi în concentraţii egale vor fi valabile şi pentru neutralizarea acizilor polivalenţi.

Scanned with OKEN Scanner

La neutralizarea primei trepte de disociaţie a acidului polivalent se calculează pH-ul, folosind formula:

$$[H^+]_{100\%} = \sqrt{K_1 \cdot K_2}. \qquad (II.98')$$

La neutralizarea treptei a doua se calculează pH-ul folosind aceeaşi formulă, dar care foloseşte celelalte constante de disociaţie, deci:

$$[H^+]_{200\%} = \sqrt{K_2 \cdot K_3}$$

şi în general pentru neutralizarea în treapta i:

$$[H^+]_{i00\%} = \sqrt{K_i K_{i+1}} \qquad (II.110)$$

Pentru neutralizarea în ultima treaptă se consideră cazul unui acid slab care are constanta de disociaţie K_n şi deci la ultima echivalenţă:

$$[H^+]_{n00\%} = \sqrt{\frac{P_{H_2O} K_n}{c}},$$

în care c este concentraţia molară a sării Na_nA la ultimul punct de echivalenţă $\left(c = c_{HA}\frac{V_1}{V_2}\right)$. În concluzie, pentru neutralizarea la ultima treaptă a unui acid polivalent, se aplică toate consideraţiile expuse la neutralizarea acizilor slabi cu baze tari (p. 187).

Formulele cu ajutorul cărora se calculează $[H^+]$ la neutralizarea în trepte intermediare ca şi la ultima treaptă au fost deduse, presupunînd că hidroliza sării formate la neutralizarea în treapta anterioară $i-1$ este practic impiedicată la pH-ul mai alcalin la care are loc neutralizarea în treapta respectivă i.

Pentru calculul curbei de titrare se va considera acidul fosforic ($K_1 = 7{,}52 \cdot 10^{-3}$, $K_2 = 6{,}23 \cdot 10^{-8}$, $K_3 = 1{,}30 \cdot 10^{-12}$), de concentraţie iniţială 10^{-1} n.

La început, pînă nu se adaugă NaOH, $[H^+] = \sqrt{K_1 c} = \sqrt{7{,}52 \cdot 10^{-3} \cdot 10^{-1}} = 2{,}74 \cdot 10^{-2}$ şi pH = 1,56.

După adaosul de NaOH pînă aproape de primul punct de echivalenţă rezultă o soluţie tampon pentru care $[H^+] = K_1 \frac{[H_3PO_4]}{[NaH_2PO_4]}$.

În jurul primului punct de echivalenţă, pentru a calcula $[H^+]$, se folosesc consideraţiile şi formulele deduse pentru amestecurile de acizi slabi în concentraţii egale (p. 208).

Astfel, deoarece $\frac{K_1}{K_2} = \frac{7{,}52 \cdot 10^{-3}}{6{,}23 \cdot 10^{-8}} = 1{,}21 \cdot 10^5$ şi $\lg \frac{K_1}{K_2} = 5{,}08$, pentru $e = \pm 1\%$, cu ajutorul graficului din figura 33 se obţine $\Delta p\text{H} = 1{,}12$. Cum $[H^+]_{100\%} = \sqrt{7{,}52 \cdot 10^{-3} \cdot 6{,}23 \cdot 10^{-8}} = 2{,}17 \cdot 10^{-5}$, $p\text{H}_{100\%} = 4{,}66$, iar $p\text{H}_{99\%} = 4{,}66 - \frac{1{,}12}{2} = 4{,}10$ şi $p\text{H}_{101\%} = 4{,}66 + \frac{1{,}12}{2} = 5{,}22$.

Tabelul 52

Valorile pH-ului corespunzătoare unor momente ale titrării acidului fosforic în concentraţie 10^{-1} n cu NaOH

%	0	50	90	99	100	101	110	150	190	199	200	201	210	250	290	299	300	301	310
pH	1,56	2,12	3,08	4,10	4,66	5,22	6,25	7,21	8,16	9,13	9,55	9,97	10,93	11,89	12,14	12,175	12,20	12,185	12,24
ΔpH		⟶	1,12				⟷			0,84			⟷				0,01		⟵

În continuare, pînă la al doilea punct de echivalenţă, apare de asemenea o soluţie tampon pentru care: $[H^+] = K_2 \frac{[NaH_2PO_4]}{[Na_2HPO_4]}$.

În jurul celui de-al doilea punct de echivalenţă se procedează ca şi în jurul primului punct de echivalenţă.

Astfel, $\frac{K_2}{K_3} = \frac{6{,}23 \cdot 10^{-8}}{1{,}30 \cdot 10^{-12}} = 4{,}79 \cdot 10^4$, $\lg \frac{K_2}{K_3} = 4{,}68$ şi pentru $e = \pm 1\%$, $\Delta p\text{H} = 0{,}84$. Cum $[H^+]_{200\%} = \sqrt{6{,}23 \cdot 10^{-8} \cdot 1{,}30 \cdot 10^{-12}} = 2{,}85 \cdot 10^{-10}$, $p\text{H}_{200\%} = 9{,}55$, iar $p\text{H}_{199\%} = 9{,}55 - \frac{0{,}84}{2} = 9{,}13$ şi $p\text{H}_{201\%} = 9{,}55 + \frac{0{,}84}{2} = 9{,}97$.

Mai departe, pînă la al treilea punct de echivalenţă apare o nouă soluţie tampon pentru care $[H^+] = K_3 \frac{[Na_2HPO_4]}{[Na_3PO_4]}$ şi $[H^+]_{300\%} = \sqrt{\frac{P_{H_2O} \cdot K_3}{c}} = \sqrt{\frac{10^{-14} \cdot 1{,}3 \cdot 10^{-12}}{3{,}33 \cdot 10^{-2}}} = 6{,}25 \cdot 10^{-13}$, iar $p\text{H}_{300\%} = 12{,}20$.

Rezultatele calculului sînt trecute în tabela 52 şi figura 36.

Să considerăm acum acidul malonic ($c = 5 \cdot 10^{-2}\, n$, $pc = 1{,}30$) pentru care $K_1 = 1{,}5 \cdot 10^{-3}$ şi $K_2 = 3{,}1 \cdot 10^{-6}$.

Deoarece $\frac{K_1}{K_2} = \frac{1{,}5 \cdot 10^{-3}}{3{,}1 \cdot 10^{-6}} = 2{,}68 \cdot 10^3$, $\lg \frac{K_1}{K_2} = 3{,}43$, pentru $e = \pm 1\%$, $\Delta p\text{H} = 0{,}24$ (fig. 33), astfel încît titrarea la prima treaptă va fi puţin precisă. În schimb, titrarea la treapta a doua poate fi suficient de precisă, deoarece prin interpolare grafică, dacă $e = \pm 1\%$, utilizînd fig. 28 se obţine $\Delta p\text{H} = 2{,}80$.

Primul considerent care trebuie luat în seamă la neutralizarea unui acid polivalent, într-una din treptele intermediare, trebuie să fie acela dacă raportul $\frac{K_i}{K_{i+1}}$, $\frac{K_1}{K_2}$ sau $\frac{K_2}{K_3}$ etc. este suficient de mare pentru ca titrarea să fie suficient de precisă ($\Delta p\text{H} > 0{,}30$). Numai dacă raportul $\frac{K_i}{K_{i+1}} \geqslant 10^4$ se poate considera că titrarea în treapta i va fi suficient de exactă. Chiar dacă raportul $\frac{K_i}{K_{i+1}} \geqslant 10^4$ se va titra în general cu ajutorul soluţiilor de comparaţie şi numai la valori foarte mari ale acestui raport ($10^6 - 10^7$) se va putea titra fără ajutorul acestor soluţii (v. tabela 50.).

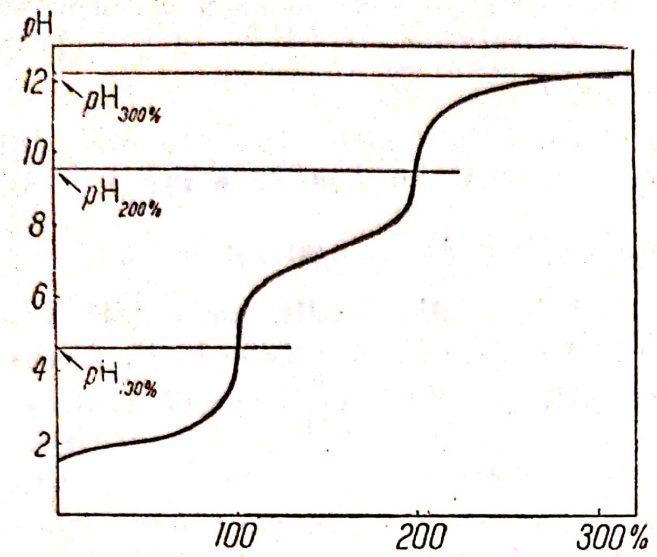


Fig. 36. Curba de titrare a acidului fosforic cu NaOH.

Sînt mulţi acizi polivalenţi la care $\frac{K_i}{K_{i+1}} < 10^4$ şi deci nu se vor putea titra suficient de exact la o treptă intermediară, dar au $K_{ultim} > 10^{-9}$ şi se vor putea deci titra la treapta ultimă. Astfel, de exemplu, acidul glutaric ($K_1 = 4{,}58 \cdot 10^{-5}$; $K_2 = 3{,}89 \cdot 10^{-6}$), acidul malonic ($K_1 = 1{,}4 \cdot 10^{-3}$, $K_2 = 2{,}03 \cdot 10^{-6}$), acidul oxalic ($K_1 = 6{,}5 \cdot 10^{-2}$, $K_2 = 6{,}1 \cdot 10^{-5}$) etc.

Mai rar întîlniţi sînt acizii care se pot titra suficient de precis în toate treptele. Un asemenea acid, este, de exemplu, acidul cromic, pentru care $K_1 = 1{,}8 \cdot 10^{-1}$ şi $K_2 = 3{,}2 \cdot 10^{-7}$.

Deoarece $\frac{K_1}{K_2} = 5{,}62 \cdot 10^5$, $\lg \frac{K_1}{K_2} = 5{,}75$ pentru $e = \pm 1\%$ $\Delta p\mathrm{H} = 1{,}80$ (graficul din figura 33) pentru treapta I, iar pentru trepta a II-a dacă $e = \pm 1\%$ şi $c = 4.10^{-2}$ n, prin interpolare grafică (fig. 28) se obţine: $\Delta p\mathrm{H} = 1{,}80$.

1. **Determinarea unor acizi polivalenţi.** *Determinarea acidului carbonic* ($K_1 = 3{,}72 \cdot 10^{-7}$, $K_2 = 5{,}73 \cdot 10^{-11}$). Deoarece în treapta a doua, acidul carbonic este prea slab, nu se va putea titra pînă la carbonat neutru, acesta fiind puternic hidrolizat, dar deoarece $\frac{K_1}{K_2} = \frac{3{,}73 \cdot 10^{-7}}{5{,}73 \cdot 10^{-11}} = 6{,}49 \cdot 10^3$, rezultă că pînă la carbonat acid se va putea titra relativ puţin precis.

La primul punct de echivalenţă:

$$[\mathrm{H^+}] = \sqrt{K_1 \cdot K_2} = \sqrt{3{,}72 \cdot 10^{-7} \cdot 5{,}73 \cdot 10^{-11}} = 4{,}62 \cdot 10^{-9} \text{ şi } p\mathrm{H} = 8{,}34;$$

se va titra deci faţă de fenolftaleină.

Deoarece în timpul lucrului o parte din acidul carbonic se va pierde sub formă de CO_2 (din cauza agitării), se efectuează întîi o titrare ajutătoare. În titrarea propriu-zisă se adaugă , dintr-o dată şi fară să se agite

soluția, toată cantitatea de NaOH folosită la titrarea ajutătoare, după care apoi se definitivează titrarea pînă la roz.

Cantitatea de CO_2 din proba luată în analiză va fi:

$$gCO_2 = \frac{n \cdot T \cdot 44{,}010}{39{,}997},$$

în care n și T sînt ml și titrul soluției de NaOH.

Determinarea acidului fosforic. ($K_1 = 7{,}52 \cdot 10^{-3}$, $K_2 = 6{,}23 \cdot 10^{-8}$, $K_3 = 1{,}30 \cdot 10^{-12}$). În treapșa a treia, acidul fosforic este prea slab, astfel încît nu se poate titra pînă la fosfat terțiar, dar deoarece:

$$\frac{K_1}{K_2} = \frac{7{,}52 \cdot 10^{-3}}{6{,}23 \cdot 10^{-8}} = 1{,}21 \cdot 10^5$$

și

$$\frac{K_2}{K_3} = \frac{6{,}23 \cdot 10^{-8}}{1{,}30 \cdot 10^{-12}} = 4{,}79 \cdot 10^4,$$

acidul fosforic se va putea titra cu o precizie satisfăcătoare pînă la fosfat primar și mai ales pînă la fosfat secundar.

La primul punct de echivalență:

$$[H^+] = \sqrt{7{,}52 \cdot 10^{-3} \cdot 6{,}23 \cdot 10^{-8}} = 2{,}17 \cdot 10^{-5} \text{ și } pH = 4{,}66.$$

Se va titra deci în prezență de albastru de bromcrezol la trecerea de la galben la albastru, sau în prezență de roșu de metil la portocaliu-roșiatic, folosindu-se totodată o soluție de comparație care conține fosfat primar de sodiu sau de potasiu.

1 ml NaOH 10^{-1} n corespunde la 9,7995 mg H_3PO_4.

La neutralizarea pînă la fosfat secundar:

$$[H^+] = \sqrt{6{,}13 \cdot 10^{-8} \cdot 1{,}3 \cdot 10^{-12}} = 2{,}85 \cdot 10^{-10} \text{ și } pH = 9{,}55.$$

Se va titra deci în prezență de timolftaleină pînă la albastru slab. Titrarea se poate efectua și în prezență de fenolftaleină pînă la roz, însă în acest caz, în scopul creșterii disocierii acidului $H_2PO_4^-$, se adaugă NaCl, (efectul salin, p. 76)

În aceste condiții crește atît K_2 cît și K_3, dar în așa mod încît raportul $\frac{K_2}{K_3}$ are o valoare mai mare decît în soluția cu forța ionică scăzută (absența NaCl).

1 ml NaOH $10^{-1}n$ corespunde la 4,8998 mg H_3PO_4.

Determinarea acidului sulfuros. ($K_1 = 1{,}72 \cdot 10^{-2}$, $K_2 = 6{,}24 \cdot 10^{-8}$). Acidul sulfuros se poate titra pînă la treapta a doua, folosind o soluție

de comparaţie sau un indicator mixt. La neutralizarea pînă la sulfit neutru:

$$[H^+] = \sqrt{\frac{10^{-14} \cdot 6{,}24 \cdot 10^{-8}}{5 \cdot 10^{-2}}} = 1{,}12 \cdot 10^{-10} \text{ şi } pH = 9{,}95.$$

Se va titra deci în prezenţă de timolftaleină şi în prezenţa clorurii de sodiu (p 76) deoarece în acest mod titrarea este mai precisă.

Deoarece $\frac{K_1}{K_2} = \frac{1{,}72 \cdot 10^{-2}}{6{,}24 \cdot 10^{-8}} = 2{,}76 \cdot 10^5$, acidul sulfuros se va titra exact şi în treapta întîi cînd:

$$[H^+] = \sqrt{1{,}72 \cdot 10^{-2} \cdot 6{,}24 \cdot 10^{-8}} = 3{,}28 \cdot 10^{-5} \text{ şi } pH = 4{,}48.$$

Se va folosi deci metiloranjul la galben, sau mai bine albastrul de bromcrezol (de la galben la albastru). Titrarea exactă se efectuează în atmosferă de gaz inert (de azot), deoarece mai ales în timpul neutralizării are loc oxidarea parţială a acidului sulfuros la acid sulfuric.

1 ml $\bar{N}aOH$ $10^{-1}n$ corespunde la 8,2078 mg H_2SO_3.

Ca şi în cazul acidului carbonic, din cauza pierderilor datorite agitării soluţiei, se va efectua în prealabil o titrare ajutătoare şi apoi titrarea definitivă la care se adaugă dintr-o dată şi fără agitare tot volumul din soluţia de NaOH, după care se definitivează titrarea.

Analiza amestecului de acid sulfuros şi acid sulfuric. Se neutralizează cu NaOH pînă la $pH \approx 4{,}50$, în prezenţă de metiloranj sau de albastru de bromcrezol (n_1 ml). Pe o altă probă se titrează cu NaOH, pînă la $pH \approx 10{,}00$, în prezenţă de timolftaleină (n_2 ml).

Deci, pentru neutralizarea H_2SO_3 pînă la sulfit acid s-au folosit $(n_2 - n_1)$ ml soluţie de NaOH, iar pînă la sulfit neutru evident $2(n_2 - n_1)$. Pentru neutralizarea H_2SO_4 s-au folosit $n_1 - (n_2 - n_1) = (2n_1 - n_2)$ ml soluţie NaOH.

Determinarea acidului oxalic ($K_1 = 6{,}5 \cdot 10^{-2}$, $K_2 = 6{,}1 \cdot 10^{-5}$).

Deoarece raportul $\frac{K_1}{K_2} = 1{,}07 \cdot 10^3$, acidul oxalic nu se va putea titra exact pînă la oxalat monosodic. În schimb se poate titra precis, chiar cu o eroare $\pm 0{,}1\%$ pînă la oxalat disodic, cînd:

$$[H^+] = \sqrt{\frac{10^{-14} \cdot 6{,}1 \cdot 10^{-5}}{5 \cdot 10^{-2}}} = 3{,}49 \cdot 10^{-9} \text{ şi } pH = 8{,}46.$$

Se va titra deci cu NaOH în prezenţă de fenolftaleină pînă la roz.

1 ml NaOH $10^{-1}n$ corespunde la 4,5018 mg $H_2C_2O_4$.

Mulţi acizi organici nu se pot determina prin neutralizare la trepte intermediare, din aceleaşi motive ca şi acidul oxalic (acidul tatric, citric, malic, fumaric, ftalic, succinic, malonic etc.). Se pot titra în schimb pînă la treapta ultimă, dacă nu este prea slab în această ultimă treaptă ($K_a > 10^{-9}$).

Scanned with OKEN Scanner

2. **Determinarea unor săruri acide.** Sărurile acide se pot determina prin neutralizare pînă la sare neutră, dacă în ultima treaptă acidul slab nu este prea slab (se iau în considerare cele expuse la neutralizarea acizilor slabi cu baze tari).

Dacă este posibil, se va neutraliza sarea acidă pînă la o altă treaptă intermediară, ceea ce va fi posibil dacă raportul $\frac{K_i}{K_{i+1}} \geqslant 10^4$, în care K_i este constanta de disociație a acidului polibazic în treapta la care se neutralizează sarea acidă.

Determinarea sulfitului acid. Se va neutraliza cu NaOH pînă la sulfit neutru în prezență de timolftaleină (v. neutralizarea acidului sulfuros pînă la sulfit neutru, p. 229).

1 ml NaOH $10^{-1}n$ corespunde la 10,406 mg $NaHSO_3$.

Determinarea fosfatului primar. Se va neutraliza cu NaOH pînă la fosfat secundar, exact în aceleași condiții ca și acidul fosforic pînă la fosfat secundar (p. 229).

Determinarea bicarbonatului alcalin (de sodiu). În soluție cu forță ionică scăzută, acidul carbonic este prea slab în treapta a doua ($K_2 = 5{,}73 \cdot 10^{-11}$), astfel încît nu se poate titra cu NaOH. În soluție cu forță ionică ridicată însă, treapta a doua devine suficient de tare (efectul salin secundar), putîndu-se titra cu NaOH cu o precizie satisfăcătoare [48].

Se lucrează în soluție saturată de NaCl, dar pentru a împiedica pierderi de CO_2, proba de analizat solidă se dizolvă de la început într-o cantitate cunoscută dintr-o soluție de NaOH $5 \cdot 10^{-1}\ n$. (Volumul soluției de NaOH se ia astfel încît să nu transforme tot bicarbonatul în carbonat.) Se saturează apoi soluția cu NaCl și se titrează cu aceeași soluție de NaOH în prezență de timolftaleină (0,5 ml soluție 0,1% în alcool, pentru 20 ml volum final), pînă la virajul de la incolor la albastru. În locul timolftaleinei se poate folosi și azoviolet (4 picături soluție 0,05% la 20 ml volum final, în alcool etilic).

În prezență de Na_2CO_3, bicarbonatul se va determina în aceleași condiții. Este necesar însă ca la sfîrșitul titrării concentrația în carbonat să fie mai mică decît $5 \cdot 10^{-2}n$.

1 ml NaOH $10^{-1}n$ corespunde la 8,4007 mg $NaHCO_3$.

g. Titrarea sărurilor cu hidroliză acidă

Așa cum s-a arătat (p. 105), sărurile cu hidroliză acidă sînt acizi slabi a căror constantă de disociere este chiar constanta lor de hidroliză K_h. Considerînd deci reacția de hidroliză:

$$BX + H_2O \rightleftharpoons BOH + HX,$$

respectiv

$$B^+ + H_2O \rightleftharpoons BOH + H^+,$$

$$K_h = \frac{[BOH][H^+]}{[B^+]} = \frac{P_{H_2O}}{K_b},$$

în care

$$K_b = \frac{[B^+][OH^-]}{[BOH]}.$$

Tăria acidului BX este cu atît mai mare cu cît K_b, este mai mică, iar reacţia dintre o bază tare (NaOH) şi un acid BX este o reacţie de neutralizare:

$$BX + NaOH \rightleftharpoons BOH + NaX,$$

respectiv

$$B^+ + OH^- \rightleftharpoons BOH,$$

pentru care:

$$K = \frac{[BOH]}{[B^+][OH^-]} = \frac{1}{K_b} = \frac{K_h}{P_{H_2O}}. \qquad (II.111)$$

Rezultă, aşadar, că pentru o asemenea reacţie de neutralizare echilibrul va fi cu atît mai deplasat spre dreapta cu cît constanta de disociere a bazei BOH va fi mai mică, deci cu cît constanta de hidroliză, respectiv de disociere, în interacţiunea cu apa a acidului B^+ (BX), va fi mai mare.

Cationul B^+ este un acid mai tare decît acidul Na^+ (K^+, Ca^{2+} etc.), deci are pentru anionul OH^- o afinitate mai mare şi de aceea are loc, în fond, o deplasare a acestui cation din baza NaOH cu cationul B^+.

Între o asemenea reacţie de neutralizare şi una dintre un acid HA cu o bază tare (NaOH) nu este nici o deosebire:

$$HA + NaOH \rightleftharpoons NaA + H_2O,$$

respectiv

$$HA + OH^- \rightleftharpoons A^- + H_2O,$$

pentru care:

$$K = \frac{[A^-]}{[HA][OH^-]} = \frac{1}{K_h} = \frac{K_a}{P_{H_2O}}. \qquad (II.80)$$

Rezultă, aşadar, că şi pentru o asemenea reacţie de neutralizare, echilibrul va fi cu atît mai deplasat spre dreapta cu cît constanta de disociere K_a a acidului HA va fi mai mare, deci cu cît acidul HA va fi mai puternic disociat.

În concluzie, între neutralizarea celor doi acizi HA şi B^+ cu o bază tare (NaOH) nu există nici o deosebire.

1. Titrarea sărurilor cu hidroliză acidă ale bazelor monovalente slabe. Curba de titrare.

Reacţia de titrare va fi:

$$BX + NaOH = BOH + NaX,$$

respectiv

$$B^+ + OH^- = BOH.$$

Considerînd constanta de disociere a acidului B^+ la interacțiunea cu apa, $B^+ + H_2O \rightleftharpoons BOH + H^+$, rezultă:

$$K_h = \frac{[BOH] \cdot [H^+]}{[B^+]},$$

adică:

$$[H^+] = K_h \frac{[B^+]}{[BOH]},$$

o formulă analogă cu aceea care permite calculul concentrației ionilor H^+ pînă la punctul de echivalență la titrarea acizilor HA cu NaOH (p. 188).

Dacă notăm concentrația sării BX cu c, atunci pentru n% NaOH adăugat:

$$[BX]_{rămas} = \frac{V_1 c}{V_2} \cdot \frac{100 - n}{100} \text{ și } [BOH]_{format} = \frac{V_1 c}{V_2} \cdot \frac{n}{100},$$

încît

$$[H^+] = K_h \frac{\frac{V_1 c}{V_2} \cdot \frac{100 - n}{100}}{\frac{V_1 c}{V_2} \cdot \frac{n}{100}} = K_h \frac{100 - n}{n} \qquad \text{(II.112)}$$

și

$$pH = pK_h - \lg \frac{100 - n}{n}. \qquad \text{(II.112')}$$

Aproape de punctul de echivalență trebuie considerată și disocierea bazei BOH: $BOH \rightleftharpoons B^+ + OH^-$, adică:

$$[B^+]_{tot.} = [B^+]_{netitrat} + [B^+]_{BOH} = a + x$$

și

$$[BOH] = [BOH]_{din\ titrare} - [BOH]_{dis.} = [BOH]_{din\ titrare} - x,$$

astfel încît:

$$[H^+] = K_h \frac{a + x}{\frac{V_1 c}{V_2} \cdot \frac{n}{100} - x}.$$

Pentru a calcula $[B^+]_{BOH} = x$ se consideră constanta de disociere a bazei BOH:

$$K_b = \frac{[OH^-][B^+]_{tot.}}{[BOH]} = \frac{x(a + x)}{\frac{V_1 c}{V_2} \cdot \frac{n}{100} - x} = \frac{x\left(\frac{V_1 c}{V_2} \cdot \frac{100 - n}{n} + x\right)}{\frac{V_1 c}{V_2} \cdot \frac{n}{100} - x},$$

de unde:

$$x^2 + \left(K_b + \frac{V_1 c}{V_2} \cdot \frac{100 - n}{n}\right) x - K_b \frac{V_1 c}{V_2} \cdot \frac{n}{100} = 0. \qquad \text{(II.113)}$$

O dată aflată valoarea lui x, adică $[B^+]_{BOH}$, se calculează

$$[H^+]_{n\%} = K_h \frac{[B^+]}{[BOH]} = K_h \frac{a + x}{[BOH] - x} = K_h \frac{\frac{V_1 c}{V_2} \cdot \frac{100 - n}{100} + x}{\frac{V_1 c}{V_2} \cdot \frac{n}{100} - x}. \qquad \text{(II.114)}$$

În concluzie, pentru calculul concentrației ionilor de hidrogen pînă la punctul de echivalență se folosește același procedeu ca în cazul titrării acizilor HA cu NaOH (p. 188). În formule însă, evident, în loc de K_a figurează K_h.

La punctul de echivalență în urma reacției:

$$BX + NaOH = BOH + NaX,$$

în soluție se găsește numai baza BOH, deci:

$$[H^+]_{100\%} = \frac{P_{H_2O}}{-\frac{K_b}{2} + \sqrt{\frac{K_b^2}{4} + c \cdot K_b}}. \qquad \text{(II.115)}$$

Dacă baza BOH este foarte slabă, deoarece $c \cdot K_b \geqslant \frac{K_b^2}{4}$, precum și $\sqrt{cK_b} \geqslant \frac{K_b}{2}$, se folosește formula:

$$[H^+] = \frac{P_{H_2O}}{\sqrt{K_b \cdot c}}. \qquad \text{(II.115')}$$

După punctul de echivalență în soluție se găsește baza BOH și excesul de NaOH, adică:

$$[OH^-]_{tot} = [OH^-]_{NaOH} + [OH^-]_{BOH} = [NaOH]_{exces} + [OH^-]_{BOH} = b + y,$$

astfel încît se poate scrie:

$$K_b = \frac{[B^+][OH^-]}{[BOH]} = \frac{(b + y)y}{\frac{V_1 c}{V_2} - y},$$

de unde:

$$y = -\frac{b + K_b}{2} + \sqrt{\frac{(b + K_b)^2}{4} + K_b \frac{V_1 c}{V_2}} \qquad \text{(II.116)}$$

și

$$[H^+] = \frac{P_{H_2O}}{b + y}, \qquad (II.117)$$

respectiv $pH = -\lg P_{H_2O} + \lg(b + y)$.

Mai departe după punctul de echivalență $y \ll b$ și deci:

$$[H^+] = \frac{P_{H_2O}}{b}. \qquad (II.117')$$

În tabela 53 se dau valorile pH-ului pentru unele momente ale titrării diferitelor săruri cu hidroliză acidă ale unor baze slabe monovalente în concentrație $10^{-1}n$, iar în figura 37 sînt reprezentate curbele de titrare corespunzătoare.

În tabela 54 se dau valorile pH-ului în imediata apropiere a punctului de echivalență la titrarea cu NaOH a diferitelor săruri cu hidroliză acidă pentru concentrațiile 1 n, $10^{-1}n$ și $10^{-2}n$.

În tabela 55 se dau valorile pH-ului la titrarea unei sări BX care are $K_h = 10^{-5}$, în concentrațiile 1 n, $10^{-1}n$ și $10^{-2}n$, iar în figura 38 sînt trecute curbele de titrare corespunzătoare. Valorile variației de pH (ΔpH) în jurul punctului de echivalență pentru toate aceste titrări sînt trecute în tabela 45, în care, evident, în loc de K_a se va considera K_h.

Temperatura, de asemenea, are o influență asupra valorilor pH-ului în decursul titrării, deoarece modifică, respectiv intensifică, hidroliza.

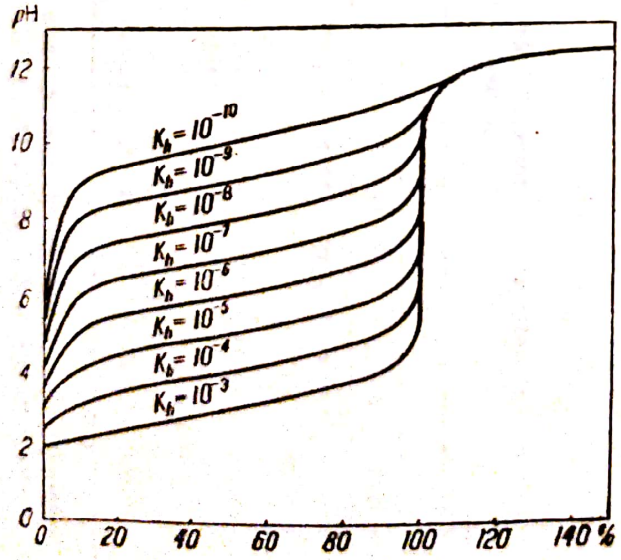


Fig. 37. Curbele de titrare cu NaOH a sărurilor cu hidroliză acidă în concentrație 10^{-1} n.

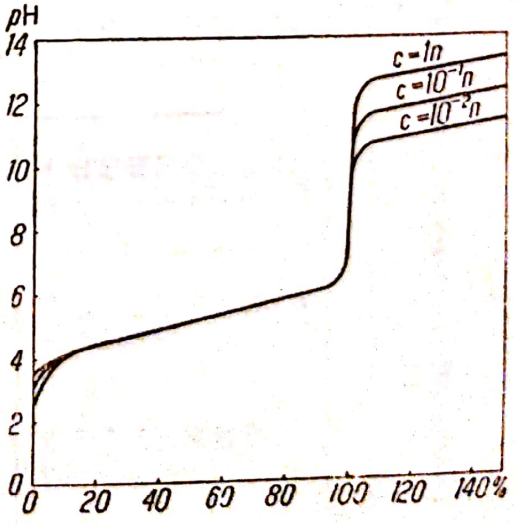


Fig. 38. Curbele de titrare cu NaOH ale unei sări cu hidroliză avînd $K_h = 10^{-5}$, în concentrațiile 1 n, 10^{-1} n, și 10^{-2} n.

Tabela 53

Valorile *p*H-ului corespunzătoare unor momente ale titrării cu NaOH a diferitelor săruri cu hidroliză acidă BX în concentraţie 10^{-1} *n* (22°C)

K_h	*p*H											
	0%	10%	20%	50%	90%	99%	99,9%	100%	100,1%	101%	110%	150%
10^{-3}	2,00	2,05	2,40	3,00	3,96	5,00	6,00	7,85	9,70	10,70	11,68	12,30
10^{-4}	2,50	3,05	3,40	4,00	4,96	6,00	7,00	8,35	9,70	10,70	11,68	12,30
10^{-5}	3,00	4,05	4,40	5,00	5,96	7,00	7,99	8,85	9,71	10,70	11,68	12,30
10^{-6}	3,50	5,05	5,40	6,00	6,96	8,00	8,93	9,35	9,77	10,70	11,68	12,30
10^{-7}	4,00	6,05	6,40	7,00	7,96	8,99	9,70	9,85	10,00	10,71	11,68	12.30
10^{-8}	4,50	7,05	7,40	8,00	8,96	9,93	10,30	10,35	10,40	10,77	11,68	12,30
10^{-9}	5,00	8,05	8,40	9,00	9,96	10,69	10,83	10,85	10,87	11,01	11,68	12,30
10^{-10}	5,50	9,05	9,40	10,00	10,96	11,29	11,33	11,34	11,35	11,39	11,68	12,30

Tabela 54

Valorile *p*H-ului în jurul punctului de echivalenţă la titrarea diferitelor săruri cu hidroliză acidă BX de diferite concentraţii, cu NaOH de aceeaşi concentraţie (22°C)

K_h	$c = 1\ n$					$c = 10^{-1}\ n$					$c = 10^{-2}\ n$				
	99%	99,9%	100%	100,1%	101%	99%	99,9%	100%	100,1%	101%	99%	99,9%	100%	100,1%	101%
10^{-3}	5,00	6,00	8,35	10,70	11,70	5,00	6,00	7,85	9,70	10,70	5,00	6,00	7,35	8,70	9,70
10^{-4}	6,00	7,00	8,85	10,70	11,70	6,00	7,00	8,35	9,70	10,70	6,00	6,99*	7,85	8,71	9,70
10^{-5}	7,00	8,00	9,35	10,70	11,70	7,00	7,99*	8,85	9,71	10,70	7,00	7,93*	8,35	8,77	9,70
10^{-6}	8,00	8,99*	9,85	10,71	11,70	8,00	8,93*	9,35	9,77	10,70	7,99*	8,70*	8,85	9,00	9,71
10^{-7}	9,00	9,93*	10,35	10,77	11,70	8,99*	9,70*	9,85	10,00	10,71	8,93*	9,30*	9,35	9,40	9,77
10^{-8}	9,99*	10,69*	10,85	11,01	11,71	9,93*	10,30*	10,35	10,40	10,77	9,69*	9,83*	9,85	9,87	10,01
10^{-9}	10,93*	11,30*	11,35	11,40	11,77	10,69*	10,83*	10,85	10,87	11,01	10,29*	10,33*	10,34**	10,35	10,39
10^{-10}	11,69*	11,83*	11,85	11,87	12,01	11,29*	11,33*	11,34**	11,35	11,39	10,80*	10,82*	10,82**	10,82	10,84

* Valori calculate cu corecţia de disociere a bazei BOH.
** Valori calculate cu ajutorul formulei (II. 115).

Scanned with OKEN Scanner

Tabela 55

Valorile pH-ului corespunzătoare la titrarea unei sări BX cu $K_h = 10^{-5}$, în concentrațiile 1 n, 10^{-1} n și 10^{-2} n

conc. \ %	0%	10%	20%	50%	90%	99%	99,9%	100%	100,1%	101%	110%	150%
1 n	2,50	4,05	4,40	5,00	5,96	7,00	8,00	9,35	10,7	11,70	12,68	13,30
10^{-1} n	3,00	4,05	4,40	5,00	5,96	7,00	7,99	8,85	9,71	10,70	11,68	12,30
10^{-2} n	5,50	4,05	4,40	5,00	5,96	7,00	7,93	8,35	8,77	9,70	10,68	11,30

În soluția sării (0% NaOH adăugat),

$$\frac{[H^+]_{100\,°C}}{[H^+]_{22°C}} = \frac{\sqrt{\frac{74 \cdot 10^{-14} \cdot c}{K_b}}}{\sqrt{\frac{10^{-14} \cdot c}{K_b}}} = \sqrt{74} = 8{,}6$$

și

$$pH_{100°C} = pH_{22°C} - 0{,}93 \qquad \text{(II.118)}$$

Pînă la punctul de echivalență se poate scrie:

$$\frac{[H^+]_{100°C}}{[H^+]_{22\,°C}} = \frac{K_{h(100°C)} \frac{[B^+]}{[BOH]}}{K_{h(22°C)} \frac{[B^+]}{[BOH]}} = \frac{K_{h(100°C)}}{K_{h(22\,°C)}} = \frac{74 \cdot 10^{-14}}{10^{-14}} = 74$$

și

$$pH_{100°C} = pH_{22\,°C} - 1{,}87.$$

La punctul de echivalență și după punctul de echivalență se poate scrie:

$$\frac{[H^+]_{100\,°C}}{[H^+]_{22°C}} = \frac{\frac{74 \cdot 10^{-14}}{[OH^-]}}{\frac{10^{-14}}{[OH^-]}} = 74.$$

și

$$pH_{100°C} = pH_{22°C} - 1{,}87.$$

Așadar, în tot decursul titrării există relația:

$$pH_{100°C} = pH_{22°C} - 1{,}87, \qquad \text{(II.119)}$$

respectiv

$$pH_{t°C} = pH_{22°C} - \lg \frac{(P_{H_2O})_{t°C}}{(P_{H_2O})_{22°C}}. \qquad (II.119')$$

Valorile de pH scad o dată cu creşterea temperaturii în tot decursul titrării în aceeaşi măsură, astfel încît variaţia pH-ului (ΔpH) în jurul punctului de echivalenţă nu se modifică.

Tabelul 56

Valorile pH-ului corespunzătoare unor momente ale titrării unei sări BX $K_h = 10^{-5}$ în concentraţie 10^{-1} n la 22°C şi 100°C

%	0%	10%	20%	50%	90%	99%	99,9%	100%	100,1%	101%	110%	150%
22°C	3,00	4,05	4,40	5,00	5,96	7,00	7,99	8,85	9,71	10,70	11,68	12,30
100°C	2,07	2,18	2,53	3,13	4,08	5,13	6,12	6,98	7,84	8,83	9,81	10,43

În tabela 56 sînt trecute valorile pH-ului pentru titrarea unei sări BX, $K_h = 10^{-5}$ în concentraţie $10^{-1}n$ cu NaOH, la 22°C şi 100°C. Curbele de titrare sînt reprezentate în figura 39.

Din datele cuprinse în tabela 45, precum şi din figurile 37 şi 38 rezultă că variaţia pH-ului în jurul punctului de echivalenţă, ΔpH, va fi cu atît mai mare cu cît concentraţia sării şi constanta sa de hidroliză este mai mare şi deci titrarea va fi cu atît mai precisă cu cît hidroliza sării va fi mai puternică, respectiv cu cît baza BOH, care va rezulta va fi mai slabă.

Condiţiile titrării cu NaOH ale sărurilor cu hidroliză acidă ale bazelor monovalente se găsesc cuprinse în tabela 57. Pentru valori de c şi K_h intermediare celor din tabela 45, variaţia pH-ului în jurul punctului de echi-

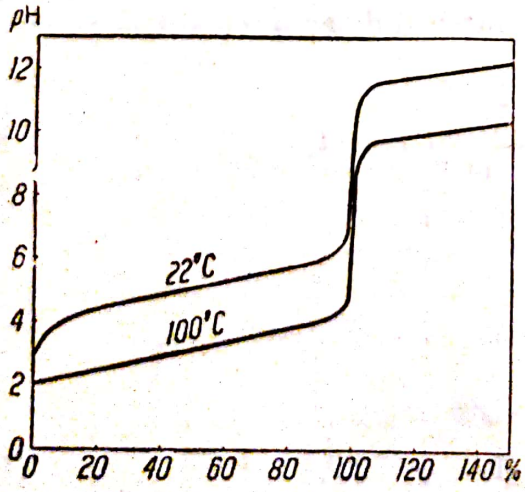


Fig. 39. Curbele de titrare cu NaOH ale unei sări cu hidroliză acidă avînd $K_h = 10^{-5}$, în concentraţie 10^{-1} n, la 22°C şi 100°C.

Tabela 57

Condiţiile de titrare cu NaOH a sărurilor cu hidroliză acidă

Modul de lucru	Precizia	
	± 1%	± 0,1%
În prezenţa indicatorilor obişnuiţi	$c = 1\ n$, pînă la $K_h = 10^{-8}$ $c = 10^{-1}\ n$, pînă la $K_h = 10^{-7}$ $c = 10^{-2}\ n$, pînă la $K_h = 10^{-6}$	$c = 1\ n$, pînă la $K_h = 10^{-7}$ $c = 10^{-1}\ n$, pînă la $K_h = 10^{-6}$ $c = 10^{-2}\ n$, pînă la $K_h = 10^{-5}$
În prezenţa amestecurilor de indicatori sau cu ajutorul soluţiei de comparaţie, sau în medii cu constanta dielectrică mică (adaus de alcool, acetonă etc.)	$c = 1\ n$, pînă la $K_h = 10^{-10}$ $c = 10^{-1}\ n$, pînă la $K_h = 10^{-9}$ $c = 10^{-2}\ n$, pînă la $K_h = 10^{-8}$	$c = 1\ n$, pînă la $K_h = 10^{-9}$ $c = 10^{-1}\ n$, pînă la $K_h = 10^{-8}$ $c = 10^{-2}\ n$, pînă la $K_h = 10^{-7}$

valenţă, ΔpH, se poate afla grafic (fig. 28 sau 29), considerînd K_h în loc de K_a. Alegerea indicatorului, respectiv calculul valorilor $p\text{H}_{(100-e)\%}$ şi $p\text{H}_{(100+e)\%}$, se efectuează deci întocmai ca pentru neutralizarea acizilor HA cu NaOH.

Trebuie menţionat că folosirea solvenţilor organici cu constantă dielectrică mică, ridică precizia titrării, respectiv ridică valoarea ΔpH, deoarece în aceste condiţii disocierea bazei BOH scade.

2. Titrarea sărurilor cu hidroliză acidă ale bazelor polivalente slabe. O asemenea sare se comportă ca un amestec de acizi BX în concentraţii egale, respectiv ca un acid polivalent ale cărui constante de disociere sînt tocmai constantele de hidroliză (p. 114), adică

$$K_{h_1} = \frac{P_{H_2O}}{K_n},\ K_{h_2} = \frac{P_{H_2O}}{K_{n-1}},\ \ldots\ K_{h_n} = \frac{P_{H_2O}}{K_1}$$

în care $K_1, K_2, \ldots K_n$ sînt constantele succesive de disociere ale bazei $B(OH)_n$.

În concluzie, teoria titrării acizilor polivalenţi (p. 225) se aplică în întregime şi la titrarea acizilor de forma BX_n, urmînd ca în formulele şi graficele folosite pentru diferitele calcule, în loc de constantele de disociere $K_1, K_2 \ldots K_n$ ale acidului polivalent să se introducă constantele succesive de hidroliză: $K_{h_1}, K_{h_2} \ldots K_{h_n}$.

Astfel de exemplu, pentru calculul concentraţiei ionilor de hidrogen la primul punct de echivalenţă în titrarea $BX_n + NaOH = BOHX_{n-1} + NaX$, se va folosi formula:

$$[H^+]_{100\%} = \sqrt{K_{h_1} \cdot K_{h_2}} = \sqrt{\frac{P_{H_2O}}{K_n} \cdot \frac{P_{H_2O}}{K_{n-1}}} = \frac{P_{H_2O}}{\sqrt{K_n \cdot K_{n-1}}}. \quad \text{(II.120)}$$

Trebuie menţionat că această formulă se foloseşte şi pentru calculul $[H^+]$ la neutralizarea unei baze $B(OH)_n$ cu HCl pînă la punctul de echivalenţă $n - 1$, după reacţia:

$$B(OH)_n + (n-1)HCl = BOHX_{n-1} + (n-1)H_2O.$$

Este uşor de văzut că în ambele cazuri situaţiile sînt identice.

Pentru ultima treaptă de titrare

$$B(OH_{n-1})\,X + NaOH = B(OH)_n + NaX,$$

se aplică toate consideraţiile de la titrarea unei sări cu hidroliză acidă BX a unei baze monovalente BOH, a cărei constantă de disociaţie va fi prima constantă de disociere a bazei $B(OH)_n$.

Curba de titrare cu NaOH a unei sări BX_n sau $B(OH)_nX_m$ este identică cu aceea de la titrarea cu NaOH a unui acid polivalent H_nA (v. fig. 36, titrarea acidului fosforic cu NaOH).

Se va considera titrarea diclorhidratului de piperazină, care se va nota $(HCl)_2 \cdot$ piperazină, pînă la monoclorhidrat, după reacţia:

$$(HCl)_2 \cdot \text{piperazină} + NaOH = HCl \cdot \text{piperazină} \cdot OH + NaCl$$

Deoarece:

$$\frac{K_{h_1}}{K_{h_2}} = \frac{\frac{10^{-14}}{3{,}7 \cdot 10^{-9}}}{\frac{10^{-14}}{6{,}64 \cdot 10^{-5}}} = 1{,}8 \cdot 10^4,\ \lg \frac{K_{h_1}}{K_{h_2}} = 4{,}26,$$

pentru

$$e = \pm 1\%,\ \Delta pH = 0{,}56$$

(graficul din fig. 33).

Pentru calculul indicatorului, trebuie să se cunoască:

$$[H^+]_{100\%} = \sqrt{K_{h_1} \cdot K_{h_2}} = \frac{P_{H_2O}}{\sqrt{K_2 \cdot K_1}} = \frac{10^{-14}}{\sqrt{3{,}7 \cdot 10^{-9} \cdot 6{,}64 \cdot 10^{-5}}} = 2{,}02 \cdot 10^{-8}$$

şi $pH = 7{,}69$, astfel încît indicatorul trebuie să-şi schimbe culoarea (proprietatea) între $pH = 7{,}69 - \frac{0{,}56}{2} = 7{,}41$ şi $pH = 7{,}69 + \frac{0{,}56}{2} = 7{,}97$.

Pentru titrarea pînă la piperazina liberă după reacţia:

$HCl \cdot$ piperazină $\cdot OH + NaOH =$ piperazină $(OH)_2 + NaCl$, pentru $c = 10^{-1}m$ şi $K_{h_2} = \frac{P_{H_2O}}{K_1} = \frac{10^{-14}}{6{,}64 \cdot 10^{-5}} = 1{,}51 \cdot 10^{-10}$, $\Delta pH = 0{,}14$ (fig. 28).

Determinarea sărurilor de amoniu se bazează pe micşorarea carcterului alcalin al hidroxidului de amoniu în mediu alcoolic. În soluţie alcoolică 80—90%, sărurile de amoniu se titrează cu NaOH cu o precizie satisfăcătoare în prezenţa fenolftaleinei, sau mai bine a timolftaleinei, cînd concentraţia soluţiei în alcool poate fi chiar numai de 50% [56].

Determinarea sărurilor acide ale unor alcaloizi. Adeseori se pune problema titrării cu NaOH a sărurilor acide ale unor alcaloizi, însă cum unii sînt baze destul de tari ($K_b \sim 10^{-6}$), titrarea nu va fi suficient de precisă. Se lucrează atunci în soluție alcoolică astfel încît la punctul de echivalență concentrația în alcool să fie de 40—60% și titrarea cu NaOH se conduce în prezența fenolftaleinei (clorhidrații, sulfații, azotații de aconitină, apomorfină, chinină, cocaină, codeină, dionină, narcotină papaverină, pilocarpină, tebainâ) [57].

C. ACIDIMETRIA

a. Stabilirea titrului unei soluții de acid clorhidric

Pentru determinarea bazelor tari și slabe, precum și a sărurilor cu hidroliză alcalină, se folosește soluția de acid clorhidric de concentrație diferită: $10^{-1}n$, $5 \cdot 10^{-2}n$, $2 \cdot 10^{-2}n$ și $10^{-2}n$. Se prepară întîi o soluție de o normalitate aproximativă, plecînd de la HCl conc., $d = 1{,}19$, urmînd ca apoi să se stabilească titrul cu ajutorul unor substanțe etalon. Acidul clorhidric cu $d = 1{,}19$ este de circa 37% și deci 1 ml conține 0,44 g HCl; de aceea, la prepararea soluției se va lua un volum de HCl care să cuprindă cantitatea de HCl necesară soluției ce urmează a fi preparată. Astfel, pentru un litru soluție $10^{-1}n$, sînt necesare 3,6461 g, deci se vor lua 8,3 ml HCl conc., cu $d = 1{,}19$.

Pentru stabilirea titrului unei soluții de HCl $10^{-1}n$ se pot folosi următoarele substanțe etalon:

Oxalatul de sodiu, $Na_2C_2O_4$, masa echivalentă 66,9998. Se cîntăresc 0,15—0,20 g și într-un creuzet de platină cu capac, ținut înclinat, se încălzește timp de 25—30 min la flacăra oxidantă a becului, la început cu flacără mică apoi mai puternică, pînă cînd masa începe să se topească. În decursul acestei operații oxalatul trece în carbonat după reacția:

$$Na_2C_2O_4 = Na_2CO_3 + CO.$$

După răcire, se umectează și apoi se trece cantitativ într-un flacon și se titrează la rece cu HCl în prezența metiloranjului pînă la portocaliu. Se aduce la fierbere (2 min) pentru îndepărtarea bioxidului de carbon, se răcește și se continuă titrarea pînă la trecerea culorii de la galben la galben portocaliu.

Are loc următoarea reacție:

$$Na_2CO_3 + 2HCl = 2NaCl + CO_2 + H_2O.$$

Titrul soluției de HCl va fi:

$$T = \frac{a \cdot 36{,}461}{n \cdot 67},$$

în care a sînt g oxalat cîntărit, iar n sînt ml soluție HCl folosită.

Un alt mod şi mai bun de lucru este titrarea la cald a soluţiei de carbonat obţinut prin calcinarea oxalatului de sodiu, în prezenţa acidului rozolic sau roşului de fenol (trecerea de la roşu la galben). În acest scop se titrează la început la rece pînă la schimbarea culorii indicatorului, apoi se aduce la fierbere şi se continuă titrarea pînă la trecerea culorii de la roşu la galben persistent.

Pentru obţinerea oxalatului de sodiu pur, necesar la stabilirea titrului soluţiei de HCl, se poate pleca de la produsul comercial care se dizolvă în apă şi după o slabă alcalinizare cu NaOH se lasă să se limpezească. Se filtrează, se evaporă soluţia pînă la o treime din volumul iniţial şi se lasă să se răcească pentru a se separa cristalele de oxalat de sodiu. Se filtrează la trompă şi după pulverizarea substanţei se spală cu apă pînă la liber de SO_4^{2-} (faţă de Ba^{2+}) şi NaOH (nu se colorează în prezenţa fenolftaleinei). Substanţa astfel obţinută se usucă 2—3 ore la 240—250°C.

Carbonatul de sodiu Na_2CO_3, masa echivalentă 52,994. Se cîntăresc 0,15—0,20 g substanţă într-un flacon şi după dizolvare în 30—40 ml apă se titrează cu HCl după una din metodele descrise la stabilirea titrului soluţiei de HCl cu ajutorul oxalatului.

Titrul soluţiei de HCl va fi:

$$T = \frac{a \cdot 36{,}461}{n \cdot 52{,}994}.$$

Pentru obţinerea carbonatului de sodiu substanţă etalon, se pleacă de la bicarbonat de sodiu pur, care se încălzeşte într-un cuptor electric la 270—300°C, o oră, timp în care se amestecă de cîteva ori cu un fir de platină. Se lasă să se răcească în exicator, se cîntăreşte şi se repetă încălzirea pînă la masă constantă.

Boraxul $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$, cu masa echivalentă 190,686. Se cîntăresc 0,6—0,8 g substanţă, care după dizolvare în 30—40 ml apă, se titrează cu HCl în prezenţa roşului de metil (trecerea culorii de la galben la portocaliu); se foloseşte totodată şi soluţie de comparaţie care conţine aceleaşi cantităţi de H_3BO_3 şi de NaCl ca şi acelea care vor rezulta prin titrare, de asemenea acelaşi număr de picături de indicator. Are loc următoarea reacţie:

$$Na_2B_4O_7 + 2HCl + 5H_2O = 2NaCl + 4H_3BO_3.$$

Deoarece la punctul de echivalenţă în soluţie există acidul boric, rezultă că:

$$[H^+] = \sqrt{K_1 \cdot c} = \sqrt{5{,}8 \cdot 10^{-10} \cdot 5 \cdot 10^{-2}} = 5{,}39 \cdot 10^{-6}$$

şi

$$pH = 5{,}27.$$

S-a luat $c = 5 \cdot 10^{-2}n$, deoarece aceasta va fi concentraţia aproximativă a acidului boric dacă se lucrează în condiţiile descrise.

Titrul soluţiei de HCl va fi:

$$T = \frac{a \cdot 36{,}461}{n \cdot 190{,}686}.$$

Substanţa etalon se prepară uşor plecînd de la produsul comercial prin recristalizare de 2—3 ori în apă, după care se filtrează şi se usucă în exicator cu $CaCl_2$.

Boraxul este cu deosebire indicat pentru stabilirea titrului soluţiei de HCl, deoarece pe de o parte punctul de echivalenţă se observă uşor, iar pe de altă parte din cauza masei echivalente mari, la cîntărirea a 0,6—0,8 g substanţă, eroarea relativă este foarte mică.

Iodatul de potasiu KIO_3, masa echivalentă 35,667. În soluţie de HCl, iodatul de potasiu oxidează iodul din iodură după reacţia:

$$KIO_3 + 5KI + 6HCl = 3I_2 + 6KCl + 3H_2O.$$

În prezenţa tiosulfatului, iodul este redus după reacţia:

$$I_2 + 2Na_2S_2O_3 = 2NaI + Na_2S_4O_6.$$

Se cîntăresc 0,15—0,20 g KIO_3 se dizolvă în 30—40 ml apă, se adaugă 0,25—0,30 g KI şi 1,2—1,6 g $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ şi se titrează cu HCl în prezenţa roşului de metil pînă la trecerea persistentă a culorii de la galben către roşu (3 min). Iodura şi tiosulfatul nu se cîntăresc cu balanţa analitică şi trebuie ca soluţiile lor să aibă o reacţie neutră faţă de roşu de metil (galben). Titrul soluţiei de HCl va fi:

$$T = \frac{a \cdot 36{,}461}{n \cdot 35{,}667}.$$

Iodatul de potasiu din comerţ este de obicei suficient de pur. Totuşi se poate purifica, prin recristalizare şi apoi usca la 150—180°C.

b. Titrarea bazelor tari cu acizi tari. Curba de titrare

Pentru calculul curbei de titrare se procedează întocmai ca şi pentru neutralizarea acizilor tari. În tabela 58 se dau valorile *p*H-ului pentru titrarea la 22°C, iar în tabela 59 pentru titrarea la 100°C. Variaţiile *p*H-ului în jurul punctului de echivalenţă sînt identice cu acelea de la neutralizarea acizilor tari cu baze tari (vezi tabela 36 pentru titrarea la 22°C şi tabela 38 pentru titrarea la 100°C).

Curbele de neutralizare la 22°C sînt reprezentate în figura 21 (curbele punctate), iar cele pentru 100°C sînt reprezentate în figura 23 (curbele punctate).

Criteriul de alegere a indicatorului va fi acelaşi ca şi pentru titrarea acizilor tari cu baze tari. Pentru alte concentraţii decît cele din tabelele 36 şi 38, valorile ΔpH se obţin cu ajutorul graficelor din figurile 22 şi 24.

Tabela 58

Titrarea unei baze tari cu un acid tare la 22°C

Concentraţia bazei tari	pH										
	0%	10%	50%	90%	99%	99,9%	100%	100,1%	101%	110%	150%
1 n	14,00	13,91	13,52	12,72	11,70	10,70	7,00	3,30	2,30	1,28	0,48
10^{-1} n	13,00	12,91	12,52	11,72	10,70	9,70	7,00	4,30	3,30	2,28	1,48
10^{-2} n	12,00	11,91	11,52	10,72	9,70	8,70	7,00	5,30	4,30	3,28	2,48
10^{-3} n	11,00	10,91	10,52	9,72	8,70	8,70	7,00	6.30	5,30	4,28	3,48
10^{-4} n	10,00	9,91	9,52	8,72	7,70	7,11	7,00	6,89	6,30	5,28	4,48

Tabela 59

Titrarea unei baze tari cu un acid tare la 100°C

Concentraţia bazei tari	pH										
	0%	10%	50%	90%	99%	99,9%	100%	100,1%	101%	110%	150%
1 n	12,13	12,04	11,65	10,75	9,83	8,83	6,07	3,30	2,30	1,28	0,48
$10^{-1}n$	11,13	11,04	10,65	9,75	8,83	7,83	6,07	4,30	3,30	2,28	1,48
$10^{-2}n$	10,13	10,04	9,65	8,75	7,83	6,83	6,07	5,30	4,30	3,28	2,48
$10^{-3}n$	9,13	9,04	8,65	7,75	6,83	6,20	6,07	5,94	5,30	4,28	3,48
$10^{-4}n$	8,13	8,04	7,65	6,75	6,20	6,09	6,07	6,05	5,94	5,28	4,48

În general, determinarea bazelor tari se face pînă la concentraţii de cel mult $10^{-3}m$.

Pentru calculul curbei de titrare, respectiv pentru calculul valorilor pH-ului în jurul punctelor de echivalenţă în cazul titrării bazelor polivalente tari [$Ba(OH)_2$, $Ca(OH)_2$], se va lua bineînţeles concentraţia echivalentă şi nu cea molară.

Determinarea bazelor tari cu acizi tari. Pentru titrarea bazelor tari se foloseşte de obicei soluţia de HCl. Se titrează în prezenţa fenolftaleinei, a metiloranjului, sau a celorlalţi indicatori cu intervalul de viraj cuprins între limitele de pH corespunzătoare erorii de lucru.

Cum în general hidroxizii alcalini sînt carbonataţi în măsură mai mare sau mai mică, la titrarea în prezenţa fenolftaleinei se va consuma jumătate din carbonat, iar în prezenţă de metiloranj se va neutraliza tot carbonatul. Pentru determinarea numai a hidroxidului se poate proceda în modul următor: se cîntăreşte rapid o cantitate de substanţă solidă sau o anumită cantitate din soluţia (leşia) hidroxidului într-un tub care se aduce într-un pahar şi apoi se adaugă apă, trecîndu-se cantitativ într-un balon cotat. De aici se ia o cotă-parte şi dacă:

Scanned with OKEN Scanner

— *hidroxidul este puţin carbonatat*, se lucrează întocmai ca la p. 272;
— *hidroxidul este puternic carbonatat*, se lucrează ca la p. 272.

Pentru determinarea alcalinităţii totale a unui hidroxid, se titrează cu HCl în prezenţa metiloranjului la rece, sau în prezenţa fenolftaleinei la fierbere.

Dacă hidroxidul se găseşte în soluţie mai concentrată, atunci se ia cu pipeta sau biureta un anumit volum, se aduce într-un balon cotat, lăsînd să se scurgă bine de pe pereţi (2—3 min), şi după ce se aduce cu apă la semn, se ia o cotă-parte şi se titrează cu soluţia de HCl. Pentru a calcula şi concentraţia în procente va trebui să se cunoască densitatea soluţiei. Astfel, dacă într-un ml soluţie de analizat cu densitatea d, s-au găsit a g NaOH, atunci soluţia va avea:

$$\text{NaOH}\% = \frac{100 \cdot a}{d}.$$

Determinarea hidroxidului de sodiu în soluţia de hipoclorit nu se poate efectua decît după prealabila înlăturare a hipocloritului. În acest scop se adaugă o soluţie 5% de apă oxigenată. Are loc următoarea reacţie:

$$NaClO + H_2O_2 = NaCl + H_2O + O_2.$$

Soluţia de apă oxigenată va fi adusă înainte de întrebuinţare la acelaşi pH la care va funcţiona indicatorul folosit în titrare.

Determinarea indirectă a acidului silicic (silicea) [58].

Soluţia care conţine silicatul alcalin sau solul de acid silicic în cantitate corespunzătoare la 0,05—0,25 g SiO_2 se diluează cu apă distilată liberă de CO_2 la 100—150 ml, apoi se aduce la pH = 8,5 (în prezenţă de fenolftaleină la roz). În acest scop soluţiile acide se tratează cu NaOH, iar cele alcaline se acidulează întîi cu HCl apoi se tratează cu NaOH.

Soluţiei astfel pregătite i se adaugă apoi 20 ml soluţie de KF 6n şi 50 ml HCl $5 \cdot 10^{-1}n$. Se aşteaptă 5 min agitînd din cînd în cînd, apoi se titrează excesul de HCl cu NaOH $5 \cdot 10^{-1}n$ pînă la pH = 8,5, adică pînă la colorarea soluţiei în roz persistent 10 sec.

Trebuie menţionat că rezultate corecte se obţin numai dacă acidul clorhidric se află într-un exces de cel puţin 15 ml (15 ml NaOH pentru titrarea HCl).

1 ml HCl $5 \cdot 10^{-1}n$ corespunde la 7,5106 mg SiO_2.

Au loc următoarele reacţii:

$$H_2SiO_3 + 6KF + H_2O = K_2[SiF_6] + 4KOH$$

şi

$$KOH + HCl_{exces} = KCl + H_2O.$$

Determinarea oxizilor alcalino-pămîntoşi. Analiza varului. În general oxizii alcalino-pămîntoşi sînt carbonataţi,

iar varul poate conţine şi carbonat din cauza incompletei transformări a calcarului, sub acţiunea căldurii. Pentru analiză se procedează în modul următor: pe o porţiune din substanţa tratată cu apă se titrează hidroxidul cu HCl în prezenţa fenolftaleinei (nu se poate coborî pH sub 7, deoarece în acest caz s-ar descompune şi carbonatul). Are loc următoarea reacţie:

$$Ca(OH)_2 + 2HCl = CaCl_2 + 2H_2O.$$

1 ml HCl $10^{-1}n$ corespunde la 2,804 mg CaO.

Metoda este însoţită de erori din cauză că o parte din HCl este consumat şi în reacţia cu $CaCO_3$. În scopul împiedicării acestei reacţii, $Ca(OH)_2$ se solubilizează cu ajutorul zaharozei (zahărului) cînd trece în zaharonat de calciu care se titrează apoi cu HCl în prezenţă de fenolftaleină pînă la decolorare [59].

Se lucrează în modul următor: 1 g var se mojarează bine cu 15 g zahăr şi se trece apoi într-un flacon. Mojarul se „spală" apoi cu 5 g zahăr şi se duce de asemenea în flacon. Se adaugă apoi 30 ml alcool de 40—45% şi se titrează cu HCl în prezenţă de fenolftaleină pînă la decolorare.

Se face şi o probă de comparaţie cu 20 g zahăr cu acelaşi adaos de alcool şi acelaşi număr de picături din soluţia de fenolftaleină. Consumul de HCl necesar pentru a aduce proba de comparaţie la decoloare se scade din consumul obţinut la titrarea probei analizate.

Determinarea aldehidei formice [60].

În mediu alcalin (NaOH) aldehida formică este oxidată de apa oxigenată la formiat, după reacţia:

$$H_2CO + H_2O_2 + NaOH = HCOONa + 2H_2O.$$

Folosind o cantitate cunoscută şi în exces de NaOH, prin retitrare cu HCl a acestui exces, se poate calcula cantitatea de CH_2O din proba analizată.

După oxidarea aldehidei formice, în soluţie se află HCOONa şi NaOH, astfel încît indicatorul folosit pentru sesizarea sfîrşitului titrării hidroxidului de sodiu cu acid clorhidric trebuie să-şi schimbe culoare la:

$$[H^+] = \sqrt{\frac{P_{H_2O}K_a}{c}} = \sqrt{\frac{10^{-14} \cdot 1{,}77 \cdot 10^{-4}}{5 \cdot 10^{-2}}} = 5{,}95 \cdot 10^{-9} \text{ şi } p\text{H} = 8{,}23.$$

Se va folosi deci fenolftaleina.

Deoarece în mediu alcalin aldehida formică se poate disproporţiona după reacţia:

$$2CH_2O + NaOH = CH_3OH + HCOONa,$$

soluţiile de NaOH şi H_2O_2 se adaugă deodată.

Se lucrează în modul următor. Probei de analizat i se adaugă în exces o soluţie de NaOH şi H_2O_2 (volume egale de NaOH 1 n şi H_2O_2 3% adusă cu NaOH la roz în prezenţă de fenolftaleină). Flaconul de titrare al cărui conţinut este protejat de carbonatare cu ajutorul unui tub cu calce sodată

se lasă 15 min pe baia de apă în fierbere, apoi se răceşte la temperatura camerei şi se titrează excesul de NaOH cu HCl în prezenţă de fenolftaleină pînă la decolorare.

1 ml NaOH 1 *n* corespunde la 30,03 mg aldehidă formică.

c. Titrarea bazelor slabe monovalente cu acizi tari. Curba de titrare

Reacţia de titrare va fi:

$$BOH + HCl \rightleftharpoons BCl + H_2O,$$

respectiv:

$$BOH + H^+ \rightleftharpoons B^+ + H_2O,$$

pentru care

$$K = \frac{[B^+]}{[BOH]\,[H^+]} = \frac{1}{K_h} = \frac{K_b}{P_{H_2O}}. \qquad (II.121)$$

Rezultă, aşadar, că pentru o asemenea reacţie de neutralizare echilibrul va fi cu atît mai deplasat spre dreapta, cu cît baza BOH va fi mai tare.

La început se calculează $[OH^-]$ cu ajutorul formulei:

$$[OH^-] = -\frac{K_b}{2} + \sqrt{\frac{K_b^2}{4} + c \cdot K_b} \approx \sqrt{K_b \cdot c}, \qquad (II.10) \text{ şi } (II.10')$$

în care c este concentraţia bazei slabe.

Aşa cum s-a arătat, reacţia de titrare va fi:

$$BOH + HCl = BCl + H_2O,$$

astfel încît pînă la punctul de echivalenţă în soluţie se află sarea BX şi baza netitrată BOH, adică o soluţie tampon pentru care:

$$[OH^-] = K_b \frac{[BOH]}{[BX]}, \text{ respectiv } [H^+] = \frac{P_{H_2O}}{K_b \dfrac{[BOH]}{[B^+]}}. \qquad (II.122)$$

Dacă notăm concentraţia bazei slabe BOH cu c, atunci pentru n% HCl adăugat:

$$[BOH]_{rămas} = \frac{V_1 c}{V_2} \cdot \frac{100 - n}{100} \text{ şi } [BX]_{format} = \frac{V_1 c}{V_2} \cdot \frac{n}{100},$$

încît:

$$[OH^-] = K_b \frac{\dfrac{V_1 c}{V_2} \cdot \dfrac{100 - n}{n}}{\dfrac{V_1 c}{V_2} \cdot \dfrac{n}{100}} = K_b \frac{100 - n}{n}, \qquad (II.123)$$

iar

$$[H^+] = \frac{P_{H_2O}}{K_b \frac{100-n}{n}} \cdot \qquad (II.123')$$

Foarte aproape de punctul de echivalenţă trebuie considerată şi hidroliza sării BX:

$$BX + H_2O \rightleftharpoons BOH + HX,$$

respectiv:

$$[BOH]_{tot} = [BOH]_{netitrat} + [BOH]_{BX} = b + x = \frac{V_1 c}{V_2} \cdot \frac{100-n}{100} - x,$$

iar

$$[BX]_{rămas} = [BX]_{din\ neutr.} - [BX]_{hidr.} = \frac{V_1 c}{V_2} \cdot \frac{n}{100} - x.$$

Pentru a calcula $[BOH]_{BX} = x$, considerăm constanta de hidroliză:

$$K_h = \frac{[BOH]_{tot}[HX]}{[BX]} = \frac{(b+x)x}{\frac{V_1 c}{V_2} \cdot \frac{n}{100} - x} = \frac{\left(\frac{V_1 c}{V_2} \cdot \frac{100-n}{100} + x\right)x}{\frac{V_1 c}{V_2} \cdot \frac{n}{100} - x} = \frac{P_{H_2O}}{K_b},$$

de unde:

$$x^2 + \left(\frac{P_{H_2O}}{K_b} + \frac{V_1 c}{V_2} \cdot \frac{100-n}{100}\right)x - \frac{P_{H_2O}}{K_b} \cdot \frac{V_1 c}{V_2} \cdot \frac{n}{100} = 0. \qquad (II.124)$$

O dată aflată valoarea lui x, adică $[BOH]_{BX}$, se calculează:

$$[OH^-] = K_b \frac{b+x}{[BX]-x} = K_b \frac{\frac{V_1 c}{V_2} \cdot \frac{100-n}{100} + x}{\frac{V_1 c}{V_2} \cdot \frac{n}{100} - x} \qquad (II.125)$$

şi

$$pH = -\lg P_{H_2O} - pOH.$$

La punctul de echivalenţă, în urma reacţiei

$$BOH + HCl = BCl + H_2O$$

în soluţie se găseşte numai sarea cu hidroliză acidă, BX şi deci:

$$[H^+]_{100\%} = \sqrt{\frac{P_{H_2O} \frac{V_1 c}{V_2}}{K_b}}. \qquad (II.18)$$

Dacă baza este foarte slabă și în soluție diluată, adică dacă sarea BX este puternic hidrolizată, pentru calculul $[H^+]_{100\%}$ se va folosi formula (II.19), adică:

$$[H^+] = -\frac{P_{H_2O}}{2K_b} + \sqrt{\frac{P^2_{H_2O}}{4K_b^2} + \frac{c \cdot P_{H_2O}}{K_b}}.$$

După punctul de echivalență în soluție se află HCl și sarea BCl. Considerînd hidroliza sării BCl, adică:

$$BCl + H_2O \rightleftharpoons BOH + HCl,$$

rezultă $[HCl]_{tot} = [HCl]_{exces} + [HCl]_{BX} = a + y$, încît:

$$K_h = \frac{[BOH]\,[HCl]}{[BCl]} = \frac{y(a+y)}{\frac{V_1 c}{V_2}} = \frac{P_{H_2O}}{K_b},$$

de unde

$$y = -\frac{a}{2} + \sqrt{\frac{a^2}{4} + \frac{V_1 c}{V_2} \cdot \frac{P_{H_2O}}{K_b}} \qquad (I.126)$$

și

$$pH = -\lg(a + y).$$

În tabela 60 se dau valorile pH-ului corespunzătoare pentru unele momente ale titrării diferitelor baze slabe în concentrație $10^{-1}n$, iar în figura 40 sînt reprezentate curbele de titrare corespunzătoare.

În tabela 61 se dau valorile pH-ului din apropierea punctului de echivalență la titrarea unor baze slabe în concentrațiile 1 n, 10^{-1} n și 10^{-2} n.

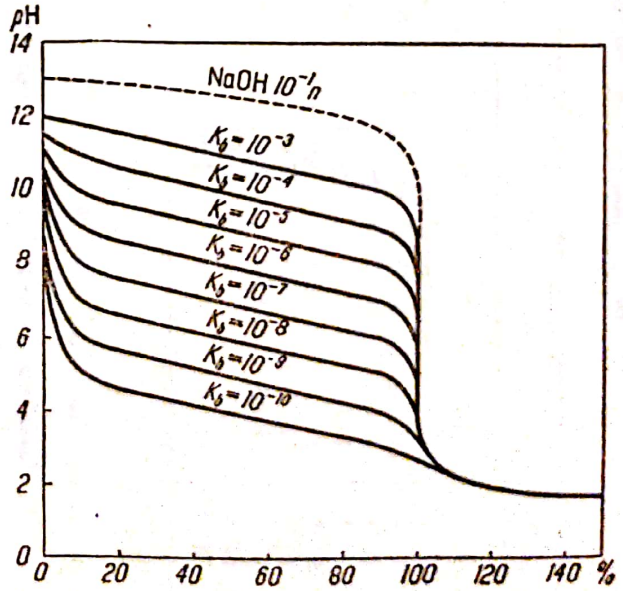


Fig. 40. Curbele de titrare cu HCl a bazelor slabe monovalente în concentrație de 10^{-1} n.

Tabela 60

Valorile *p*H-ului corespunzătoare unor momente ale titrării cu HCl a diferitelor baze slabe monovalente, în concentrație 10^{-1} *n* (22°C)

K_b	*p*H											
	0%	10%	20%	50%	90%	99%	99,9%	100%	101,1%	101%	110%	150%
10^{-3}	12,00	11,95	11,60	11,00	10,04	9,00	8,00	6,15	4,30	3,30	2,32	1,70
10^{-4}	11,50	10,95	10,60	10,00	9,04	8,00	7,00	5,65	4,30	3,30	2,32	1,70
10^{-5}	11,00	9,95	9,60	9,00	8,04	7,00	6,01	5,15	4,29	3,30	2,32	1,70
10^{-6}	10,50	8,95	8,60	8,00	7,04	6,00	5,07	4,65	4,23	3,30	2,32	1,70
10^{-7}	10,00	7,95	7,60	7,00	6,04	5,01	4,30	4,15	4,00	3,29	2,32	1,70
10^{-8}	9,50	6,95	6,60	6,00	5,04	4,07	3,70	3,65	3,60	3,23	2,32	1,70
10^{-9}	9,00	5,95	5,60	5,00	4,04	3,31	3,17	3,15	3,13	2,99	2,32	1,70
10^{-10}	8,50	4,95	4,60	4,00	3,04	2,71	2,67	2,66	2,65	2,61	2,32	1,70

Tabela 61

Valorile *p*H-ului în jurul punctului de echivalență la titrarea diferitelor baze slabe monovalente de diferite concentrații, cu HCl de aceeași concentrație (22°C)

K_b	*p*H														
	$c = 1$ *n*					$c = 10^{-1}n$					$c = 10^{-2}n$				
	99%	99,9%	100%	100,1%	101%	99%	99,9	100%	100,1%	101%	99%	99,9%	100%	100,1%	101%
10^{-3}	9,00	8,00	5,65	3,30	2,30	9,00	8,00	6,15	4,30	3,30	9,00	8,00	6,65	5,30	4,30
10^{-4}	8,00	7,00	4,15	3,30	2,30	8,00	7,00	5,65	4,30	3,30	8,00	7,01*	6,15	5,29	4,30
10^{-5}	7,00	6,00	4,65	3,30	2,30	7,00	6,01*	5,15	4,29	3,30	7,00	6,07*	5,65	5,23	4,30
10^{-6}	6,00	5,01*	4,15	3,29	2,30	6,00	5,07*	4,65	4,23	3,30	6,01*	5,30*	5,15	5,00	4,29
10^{-7}	5,00	4,07*	3,65	3,23	2,30	5,01*	4,30*	4,15	4,00	3,29	5,07*	4,70*	4,65	4,60	4,23
10^{-8}	4,01*	3,31*	3,15	2,99	2,29	4,07*	3,70*	3,65	3,60	3,23	4,31*	4,17*	4,15	4,13	3,99
10^{-9}	3,07*	2,70*	2,65	2,60	2,23	3,31*	3,17*	3,15	3,13	2,99	3,71*	3,67*	3,66**	3,65	3,61
10^{-10}	2,31*	2,17*	2,15	2,13	1,99	2,71*	2,67*	2,66**	2,65	2,61	3,20*	3,18*	3,18**	3,18	3,16

* Valori calculate cu corecția de hidroliză a sării BX.
** Valori calculate cu ajutorul formulei (II. 19).

Scanned with OKEN Scanner

Tabela 62

Variaţia *p*H-ului în jurul punctului de echivalenţă la titrarea cu HCl a bazelor slabe de concentraţii 1 *n*, 10^{-1} *n* şi 10^{-2} *n* pentru $e = \pm 1\%$ şi $\pm 0{,}1\%$

K_b	ΔpH					
	$e = \pm 1\%$			$e = \pm 0{,}1\%$		
	$c = 1\,n$	$c = 10^{-1}\,n$	$c = 10^{-2}\,n$	$c = 1\,n$	$c = 10^{-1}\,n$	$c = 10^{-2}\,n$
10^{-3}	6,70	5,70	4,70	4,70	3,70	2,70
10^{-4}	5,70	4,70	3,70	3,70	2,70	1,72
10^{-5}	4,70	3,70	2,70	2,70	1,72	0,84
10^{-6}	3,70	2,70	1,72	1,72	0,84	0,32
10^{-7}	2,70	1,72	0,84	0,84	0,32	0,10
10^{-8}	1,72	0,84	0,32	0,32	0,10	0,04
10^{-9}	0,84	0,32	0,10	0,10	0,04	0,02
10^{-10}	0,32	0,10	0,04	0,04	0,02	0,00

În tabela 62 sînt trecute valorile variaţiei de *p*H (ΔpH) în jurul punctului de echivalenţă la titrarea bazelor slabe în concentraţii 1 *n*, 10^{-1} *n* şi 10^{-2} *n*, pentru $e = \pm 1\%$ şi $e = \pm 0{,}1\%$.

În tabela 63 se dau valorile *p*H-ului la titrarea unei baze slabe BOH, care are $K_b = 10^{-5}$, cu HCl, în concentraţiile 1 *n*, 10^{-1} *n*, şi 10^{-2} *n*, iar în figura 41 sînt trecute curbele de titrare corespunzătoare. Valorile variaţiei

Tabela 63

Valorile *p*H-ului corespunzătoare pentru unele momente ale titrării unei baze slabe $K_b = 10^{-5}$ cu HCl, în concentraţii de 1 *n*, 10^{-1} *n* şi 10^{-2} *n*

% / conc.	0%	10%	20%	50%	90%	99%	99,9%	100%	100,1%	101%	110%	150%
1 *n*	11,50	9,95	9,60	9,00	8,04	7,00	6,00	4,65	3,30	2,30	1,32	0,70
$10^{-1}n$	11,00	9,95	9,60	9,00	8,04	7,00	6,01	5,15	4,29	3,20	2,32	1,70
$10^{-2}n$	10,50	9,95	9,60	9,00	8,04	7,00	6,07	5,65	5,23	4,30	3,32	2,70

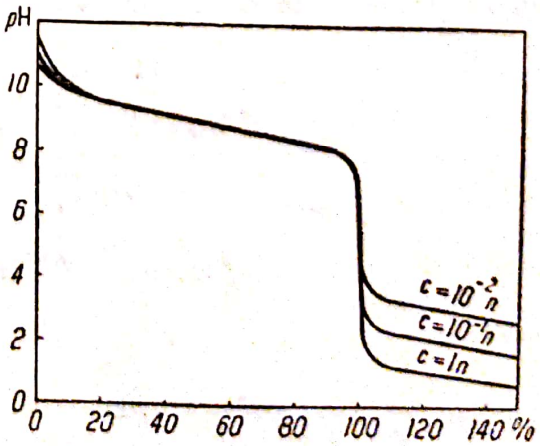


Fig. 41. Curbele de titrare cu HCl ale unei baze slabe avînd $K_b = 10^{-5}$ în concentraţiile 1 *n*, $10^{-1}n$ şi 10^{-2} *n*.

de pH în jurul punctului de echivalenţă pentru aceste titrări sînt trecute în tabela 64.

Influenţa temperaturii la titrarea BOH + HCl se manifestă în modul următor.

Tabela 64

Valorile variaţiei de pH în jurul punctului de echivalenţă pentru titrarea unei baze slabe $K_b = 10^{-5}$ în concentraţiile $1n$, $10^{-1}\,n$ şi $10^{-2}\,n$

conc.	ΔpH	
	$e = \pm 1\%$	$e = \pm 0{,}1\%$
$1\,n$	4,70	2,70
$10^{-1}n$	3,70	1,72
$10^{-2}n$	2,70	0,84

La punctul de echivalenţă:

$$\frac{[H^+]_{100°C}}{[H]_{22°C}} = \frac{\sqrt{\frac{74 \cdot 10^{-14} \cdot c}{K_b}}}{\sqrt{\frac{10^{-14} \cdot c}{K_b}}} = \sqrt{\frac{74 \cdot 10^{-14}}{10^{-14}}} = 8{,}6 \text{ şi}$$

$$p\mathrm{H}_{100°C} = p\mathrm{H}_{22°C} - 0{,}93, \qquad \text{(II.127)}$$

respectiv

$$p\mathrm{H}_{t°C} = p\mathrm{H}_{22°C} - \lg \sqrt{\frac{(P_{H_2O})_{t°C}}{(P_{H_2O})_{22°C}}}. \qquad \text{(II.127')}$$

Pînă la punctul de echivalenţă se poate scrie:

$$\frac{[H^+]_{100°C}}{[H^+]_{22°C}} = \frac{\frac{74 \cdot 10^{-14}}{[OH^-]}}{\frac{10^{-14}}{[OH^-]}} = 74, \text{ astfel încît}$$

$$p\mathrm{H}_{100°C} = p\mathrm{H}_{22°C} - 1{,}87, \qquad \text{(II.128)}$$

respectiv

$$p\mathrm{H}_{t°C} = p\mathrm{H}_{22°C} - \lg \frac{(P_{H_2O})_{t°C}}{(P_{H_2O})_{22°C}}. \qquad \text{(II.128')}$$

Scanned with OKEN Scanner

Foarte aproape de punctul de echivalenţă, deoarece hidroliza este mai accentuată, creşte şi valoarea $x = [BOH]_{BX}$, deoarece creşte P_{H_2O} (formula II.126), astfel încît valorile $[OH^-]_{100°C} > [OH^-]_{22°C}$ şi deci raportul:

$$\frac{[H^+]_{100°C}}{[H^+]_{22°C}} < 74,$$

încît în aceste condiţii: $pH_{100°C} - pH_{22°C} < 1{,}87$.

În tabela 65 sînt trecute valorile de pH pentru titrarea unei baze care are $K_b = 10^{-5}$ în concentraţie $10^{-1}n$ cu HCl la 22°C şi 100°C. Curbele de

Tabela 65

Valorile pH-ului corespunzătoare unor momente ale titrării unei baze slabe $K_b = 10^{-5}$ de concentraţie 10^{-1} n la 22°C şi 100°C

% / temp.	0%	10%	20%	50%	90%	99%	99,9%	100%	100,1%	101%	110%	150%
22°C	11,00	9,95	9,60	9,00	8,04	7,00	6,0	5,15	4,29	3,30	2,32	1,70
100°C	9,13	8,08	7,43	7,13	6,17	5,13	4,3	4,21	4,04	3,29	2,32	1,70

titrare sînt reprezentate în figura 42. În tabela 66 se indică variaţia pH-ului (ΔpH) în jurul punctului de echivalenţă pentru aceste titrări.

Tabela 66

Valorile variaţiei de pH (ΔpH) în jurul punctului de echivalenţă la titrarea unei baze slabe $K_b = 10^{-5}$ în concentraţie 10^{-1} n, la 22°C şi 100°C

temp.	ΔpH	
	$\varepsilon = \pm 1\%$	$\varepsilon = \pm 0{,}1\%$
22°C	3,70	1,72
100°C	1,84	0,34

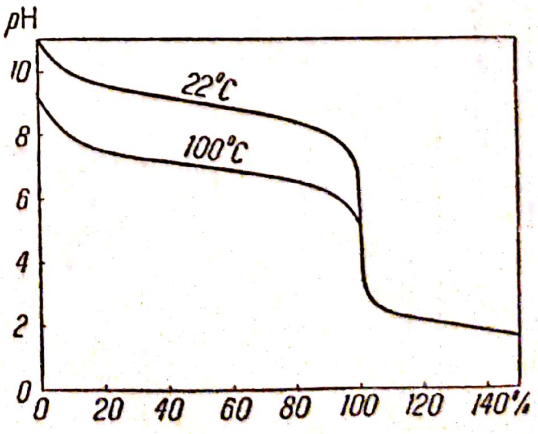


Fig. 42. Curbele de titrare cu HCl ale unei baze slabe avînd $K_b = 10^{-5}$, în concentraţie de 10^{-1} n; la 22°C şi 100°C.

Tabela 67

Condițiile de titrare cu HCl a bazelor slabe monovalente

Modul de lucru	Precizia ± 1%	Precizia ± 0,1%
În prezența indicatorilor obișnuiți	$c = 1\,n$, pînă la $K_b = 10^{-8}$ $c = 10^{-1}n$, pînă la $K_b = 10^{-7}$ $c = 10^{-2}n$, pînă la $K_b = 10^{-6}$	$c = 1\,n$, pînă la $K_b = 10^{-7}$ $c = 10^{-1}n$, pînă la $K_b = 10^{-6}$ $c = 10^{-2}n$, pînă la $K_b = 10^{-5}$
În prezența amestecurilor de indicatori sau cu ajutorul soluției de comparație, sau în soluție cu forță ionică ridicată (soluție saturată cu NaCl)	$c = 1n$, pînă la $K_b = 10^{-10}$ $c = 10^{-1}n$, pînă la $K_b = 10^{-9}$ $c = 10^{-2}n$, pînă la $K_b = 10^{-8}$	$c = 1\,n$, pînă la $K_b = 10^{-9}$ $c = 10^{-1}n$, pînă la $K_b = 10^{-8}$ $c = 10^{-2}n$, pînă la $K_b = 10^{-7}$

Din datele cuprinse în tabela 62, precum și figurile 40, 41 și 42, rezultă că variația pH-ului în jurul punctului de echivalență, ΔpH, va fi cu atît mai mare și deci titrarea va fi cu atît mai precisă, cu cît baza BOH va fi mai disociată, în concentrație mai mare și cu cît temperatura va fi mai scăzută.

Condițiile titrării cu HCl a bazelor slabe sînt cuprinse în tabela 67. Pentru valori intermediare (c și K_b) celor din tabela 62, variația de pH în jurul punctului de echivalență, ΔpH, se poate afla grafic (fig. 28 sau 29), considerînd K_b în loc de K_a. Alegerea indicatorului, respectiv calculul valorilor $p\mathrm{H}_{(100-\epsilon)\%}$ și $p\mathrm{H}_{(100+\epsilon)\%}$, se efectuează întocmai ca pentru neutralizarea acizilor HA cu NaOH.

Dacă baza de analizat este greu solubilă (alcaloizi și alte baze organice) atunci după cîntărirea unei anumite cantități, i se adaugă un exces de soluție de HCl care se va retitra apoi cu NaOH în prezența unui indicator care-și schimbă culoarea ($p\mathrm{H}^1/_2$) la pH-ul de hidroliză al sării acide BCl, și care se va calcula cu ajutorul formulei de hidroliză.

$$[\mathrm{H}^+] = \sqrt{\frac{P_{\mathrm{H_2O}} \cdot c}{K_b}}. \qquad \text{(II.18)}$$

Dacă se adaugă NaOH, peste acest pH, atunci este drept că se va neutraliza și din HCl care mai există și care provine din soluția adăugată, dar totodată va avea loc și reacția:

$$\mathrm{BCl} + \mathrm{NaOH} = \mathrm{NaCl} + \mathrm{BOH}$$

și se formează o soluție tampon (BOH + BCl) și deci pot surveni erori mari. Chiar dacă pH-ul de hidroliză al sării este 4, lucrîndu-se cu HCl $10^{-1}n$, rezultă că la acest pH, $[\mathrm{HCl}] = 10^{-4}$, ceea ce înseamnă că raportînd la concentrația de $10^{-1}n$, eroarea va fi de $-0{,}2\%$ (10^{-4} mol HCl se vor găsi într-un volum dublu). Bineînțeles că pentru determinarea după această metodă a bazelor greu solubile în apă, constanta lor de disociere precum și concentrația trebuie să întrunească condițiile recla-

Scanned with OKEN Scanner

mate de precizia titrării aşa după cum se arată în tabelele 62 şi 67.

1. Determinarea amoniacului. Deoarece amoniacul este o bază volatilă, pentru determinarea sa se va proceda întocmai ca şi la determinarea acizilor tari, care fumegă la aer (p. 184). Dacă se lucrează în soluţie $10^{-1}n$, întrucît $K_b = 1{,}79 \cdot 10^{-5}$,

$$[H^+] = \sqrt{\frac{10^{-14} \cdot 10^{-1}}{1{,}79 \cdot 10^{-5}}} = 7{,}47 \cdot 10^{-6}$$

şi pH = 5,13.

Se va titra cu soluţie $10^{-1}n$ de HCl în prezenţă de roşu de metil (la portocaliu).

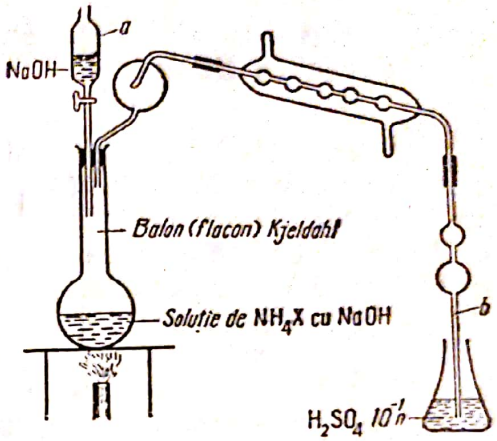


Fig. 43. Aparatură pentru determinarea amoniacului din sărurile de amoniu.

Este mai bine, pentru a împiedica pierderile de amoniac prin volatilizare, ca unui anumit volum din soluţia de amoniac să i se adauge un exces dintr-o soluţie titrată de HCl care apoi se va retitra cu NaOH în prezenţa roşului de metil.

2. Determinarea amoniacului din săruri de amoniu. Pentru determinarea amoniacului din sărurile de amoniu, acestea se tratează cu o soluţie mai concentrată de NaOH sau de KOH, şi conform reacţiei:

$$NH_4X + NaOH = NaX + NH_4OH$$

sarea de amoniu este trecută în hidroxid de amoniu, care apoi este distilat şi prins într-o soluţie care conţine o cantitate cunoscută de H_2SO_4 sau HCl. Se titrează cu o soluţie de NaOH excesul de H_2SO_4 în prezenţa roşului de metil, sau în prezenţa unui indicator care-şi schimbă culoarea la pH-ul de hidroliză a sulfatului de amoniu (pH $\approx$ 5,50, în funcţie de concentraţia sulfatului de amoniu rezultat). Operaţia se execută într-un aparat ca şi acela din figura 43. Soluţia de NaOH se găseşte iniţial în pîlnia *a* şi numai după montarea întregii aparaturi şi cufundarea tubului *b* în soluţia de H_2SO_4, se va lăsa că curgă în balonul Kjeldahl (sau în flacon) în care se găseşte soluţia apoasă a sării de amoniu. Capătul tubului *b* intră numai 1 cm în soluţia de H_2SO_4 şi înainte ca distilarea să fi fost oprită (cînd o bună parte din lichidul din balonul Kjeldahl a distilat), se scoate din soluţia de H_2SO_4 şi se spală cu apă. Se titrează apoi cu NaOH în prezenţa roşului de metil. Un viraj mult mai net se obţine adăugînd pe un fond albastru 1—2 picături soluţie 0,25% în apă indigocarmin sau albastru de bromcrezol 0,1% în apă.

Scanned with OKEN Scanner

d. Titrarea bazelor slabe cu acizi slabi. Curba de titrare.

Problema titrării bazelor slabe cu acizi slabi se pune ori de cîte ori acestea se găsesc în prezenţa sării unui acid slab cu o bază tare, de exemplu hidroxid de amoniu şi acetat de sodiu, şi cînd nu se poate titra cu un acid tare, deoarece ar avea loc şi reacţia dintre baza NaA cu HCl (NaA + + HCl = HA + NaCl).

Toate consideraţiile expuse la titrarea acizilor slabi cu baze slabe sînt valabile şi în cazul titrării bazelor slabe cu acizi slabi, cu singura deosebire că în formulele folosite în loc de $[H^+]$ se va lua $[OH^-]$. În aceste formule, evident că în loc de a (excesul de acid) se va lua b (excesul de bază) şi invers, apoi în loc de x se va lua y şi invers.

În tabela 68 se dau valorile pH-ului corespunzătoare pentru unele momente ale titrării unei baze slabe, $K_b = 10^{-5}$ în concentraţie $10^{-1}n$ cu diferiţi acizi slabi, iar în figura 44 sînt curbele de titrare corespunzătoare.

Tabela 68

Valorile pH-ului corespunzătoare pentru unele momente ale titrării unei baze slabe, $K_b = 10^{-5}$ în concentraţie 10^{-1} n cu diferiţi acizi slabi

K_a	pH										
	0%	10%	50%	90%	99%	99,9%	100%	100,1%	101%	110%	150%
10^{-4}	11,00	9,95	9,00	8,04	7,04	6,57	6,50	6,43	5,96	4,70	4,00
10^{-5}	11,00	9,95	9,00	8,04	7,21	7,02	7,00	6,98	6,79	5,70	5,00
10^{-6}	11,00	9,95	9,00	8,04	7,57	7,51	7,50	7,49	7,43	6,70	6,00

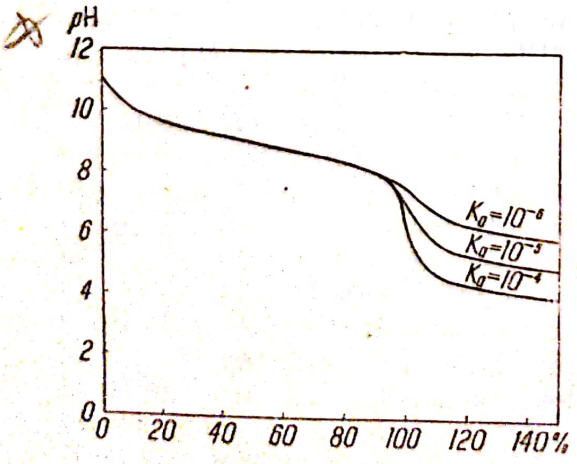


Fig. 44. Curbele de titrare ale unei baze slabe, $K_b = 10^{-5}$, în concentraţie 10^{-1} n, cu diferiţi acizi slabi.

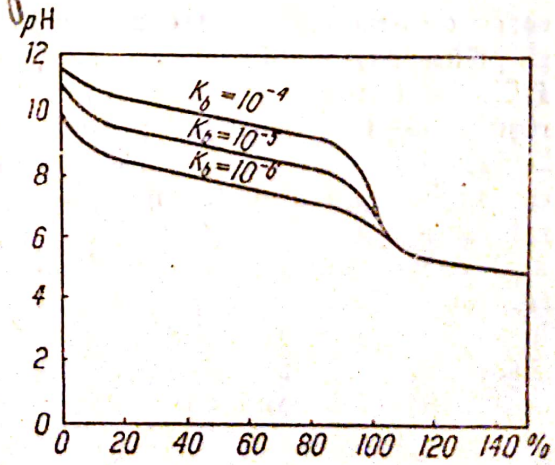


Fig. 45. Curbele de titrare ale unor baze slabe în concentraţie $10^{-1}n$ cu un acid slab, $K_a = 10^{-5}$.

Scanned with OKEN Scanner

În tabela 69 se dau valorile *p*H-ului corespunzătoare pentru unele momente ale titrării unor baze slabe în concentrație $10^{-1}n$ cu un acid slab, $K_a = 10^{-5}$, iar figura 45 curbele de titrare corespunzătoare.

Tabela 69

Valorile *p*H-ului corespunzătoare pentru unele momente ale titrării unor baze slabe în concentrație 10^{-1} *n* cu un acid slab, $K_a = 10^{-5}$

K_b	*p*H										
	0%	10%	50%	90%	99%	99,9%	100%	100,1%	101%	110%	150%
10^{-4}	11,50	10,95	10,00	9,04	8,04	7,57	7,50	7,43	6,96	5,70	5,00
10^{-5}	11,00	9,95	9,00	8,04	7,21	7,02	7,00	6,98	6,79	5,70	5,00
10^{-6}	10,50	8,95	8,00	7,04	6,57	6,51	6,50	6,49	6,43	5,70	5,00

e. Titrarea amestecurilor de baze

1. Baze tari în amestec. Se procedează ca și la titrarea amestecurilor de acizi tari; și în acest caz singura posibilitate este de a determina pe rînd $n - 1$ cationi și de a titra pe o altă probă cu HCl suma tuturor bazelor. Astfel, într-un amestec de NaOH și KOH, se va determina pe o probă (două dozări cel puțin) potasiul, după prealabila neutralizare a soluției, cu ajutorul uneia din metodele cunoscute, apoi pe altă probă se va titra cu HCl suma NaOH și KOH, din care scăzînd cantitatea de KOH, se deduce cantitatea de NaOH.

Într-un amestec de baze alcalino-pămîntoase problema este identică, adică se vor determina pe rînd metalele alcalino-pămîntoase, iar ultimul se va determina prin diferență după titrarea cu HCl a tuturor.

2. Baze tari în amestec cu baze slabe. Toate considerațiile expuse la titrarea acizilor tari în amestec cu acizi slabi sînt valabile și la titrarea bazelor tari în amestec cu baze slabe, cu singura deosebire că se va calcula $[OH^-]$ respectiv *p*OH-ul și apoi *p*H-ul ($pH = -\lg P_{H_2O} - pOH$).

Curba de titrare pentru amestecul NaOH + BOH este arătată în figura 46.

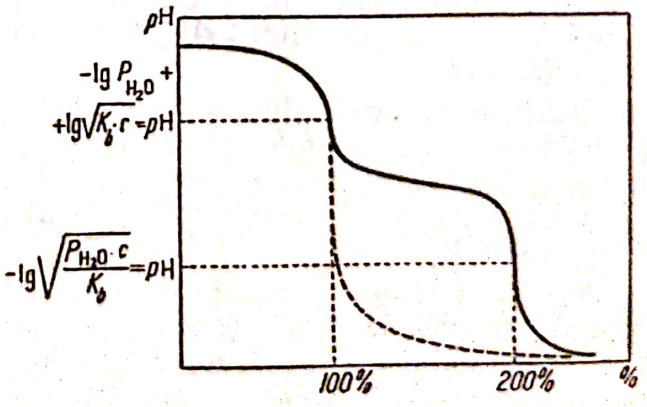


Fig. 46. Curbă de titrare a unui amestec de bază tare (NaOH) cu o bază slabă BOH.

3. Baze slabe în amestec. *Bazele sînt în concentrații egale.*

Toate considerațiile expuse la titrarea amestecurilor de acizi slabi în concentrații egale sînt valabile și la titrarea amestecurilor de baze slabe în concentrații egale, cu singura deosebire că se va calcula întotdeauna $[OH^-]$. Astfel, mult înainte de primul punct de echivalență se folosește formula:

$$[OH^-] = K_1 \frac{[B_1OH]}{[B_1X]}.$$

În imediata vecinătate a primului punct de echivalență (98 și 99% HX adăugat), se folosește formula (II.99):

$$[OH^-] = K_1 \frac{e + x}{100 - (e + x)},$$

în care x este cantitatea din baza B_2OH neutralizată în momentul (100—$-e$)% HX adăugat. Pentru calculul lui x se folosește aceeași formulă (II.100).

La primul punct de echivalență:

$$[OH^-] = \sqrt{K_1 K_2}. \qquad (II.98')$$

Imediat după primul punct de echivalență se folosește formula (II.101):

$$[OH^-] = K_1 \frac{100 - (a + y)}{a + y},$$

în care:

$$a = 100\left(1 - \sqrt{\frac{K_2}{K_1}}\right)\%. \qquad (II.97)$$

și este gradul de neutralizare (în %) a bazei mai tari B_1OH la primul punct de echivalență, iar y este proporția (în %) din aceeași bază neutralizată la adaosul de (100+e)% HX. Pentru calculul lui y se folosește formula (II.102).

Dacă în amestec sînt n baze B_iOH, atunci pentru neutralizarea la o anumită treaptă i se folosesc aceleași considerente ca pentru prima treaptă, respectiv se va lucra cu perechile de constante K_i și K_{i+1} admițînd că hidroliza sării $B_{i-1}X$ este practic total impiedicată de HX rezultat la hiroliza sării B_iX.

Avînd în vedere același considerent, este evident că pentru neutralizarea ultimei baze B_nOH (cea mai slabă) se va folosi teoria titrării cu HCl a bazelor slabe monovalente BOH (p.247).

Calculul indicatorului la neutralizarea în trepte intermediare se va efectua după același procedeu ca la titrarea amestecurilor de acizi slabi în concentrații egale (p.208).

Se va considera acum amestecul de amoniac ($K_1 = 1{,}79 \cdot 10^{-5}$) şi piridină ($K_2 = 1{,}4 \cdot 10^{-9}$) în concentraţii $10^{-1}n$. Pentru a stabili indicatorul în cazul în care $e = \pm\%1$, se ia raportul:

$$\frac{K_1}{K_2} = 1{,}28 \cdot 10^4.$$

Cum $\lg 1{,}28 \cdot 10^4 = 4{,}11$, $\Delta p\mathrm{H} = 0{,}50$ (v. tabela 50 şi fig. 33)

$$[\mathrm{OH^-}] = \sqrt{1{,}79 \cdot 10^{-5} \cdot 1{,}4 \cdot 10^{-9}} = 1{,}58 \cdot 10^{-7},$$

$p\mathrm{OH} = 6{,}80$ şi $p\mathrm{H} = 7{,}20$. Prin urmare:

$$p\mathrm{H}_{99\%} = 7{,}20 - \frac{1}{2} \cdot 0{,}50 = 6{,}95$$

şi

$$p\mathrm{H}_{101\%} = 7{,}20 + \frac{1}{2} \cdot 0{,}50 = 7{,}45.$$

Se va folosi deci un indicator mixt sau o soluţie de comparaţie. S-ar putea folosi şi un indicator care are una din limitele intervalului de viraj cuprinse între $p\mathrm{H} = 6{,}95$ şi 7,45 (de exemplu roşu de crezol).

Piridina se va titra cu o precizie mai mică, deoarece pentru $c = 5 \cdot 10^{-2}n$ (volumul s-a dublat), $\Delta p\mathrm{H} = 0{,}32$ abia pentru $e = +1\%$ (tabela 62).

Bazele sînt în concentraţii diferite. Toate consideraţiile expuse la titrarea amestecurilor de acizi în concentraţii neegale sînt valabile şi la titrarea amestecurilor de baze în concentraţii diferite, cu singura deosebire că la punctul de echivalenţă se va calcula $[\mathrm{OH^-}]$ cu ajutorul formulei (II.103):

$$[\mathrm{H^+}] = \sqrt{\frac{10^2 - 10^2 r + ar}{ar} \cdot K_1 \cdot K_2} \qquad \text{(II.103)}$$

în care a este gradul de neutralizare în % a bazei mai tari B_1OH la primul punct de echivalenţă şi se poate calcula cu ajutorul formulei (II.104), iar r, ca şi la acizi, este raportul dintre concentraţia bazei mai tari şi concentraţia bazei mai slabe.

Dacă în amestec sînt n baze B_iOH, atunci pentru neutralizarea la o anumită treaptă i se folosesc perechile de constante K_i şi K_{i+1}.

Calculul indicatorului se va efectua după acelaşi procedeu ca la titrarea amestecurilor de acizi slabi în concentraţii neegale (p.216).

Pentru neutralizarea cu HCl a ultimei baze B_nOH se va folosi teoria şi toate consideraţiile expuse la titrarea cu HCl a bazelor monovalente slabe BOH.

Determinarea amoniacului în prezenţa hexametilentetraminei. (Determinarea aldehidei formice). Problema determinării amoniacului în prezenţă de hexametilentetramină se pune de fapt

la determinarea aldehidei formice. Soluției de aldehidă formică, în prealabil neutralizată (la pH = 6,5 — 7,0), i se adaugă un exces dintr-o soluție titrată de amoniac. Are loc reacția:

$$6CH_2O + 4NH_3 = N_4(CH_2)_6 + 6H_2O$$

Se lasă în repaus o oră, iar apoi, excesul de amoniac ($K_1 = 1{,}79 \cdot 10^{-5}$) urmează să se titreze cu HCl în prezența unei alte baze, hexametilentetramina ($K_2 = 8{,}4 \cdot 10^{-10}$). Deoarece:

$$\frac{K_1}{K_2} = \frac{1{,}79 \cdot 10^{-5}}{8{,}4 \cdot 10^{-10}} = 2{,}13 \cdot 10^4,$$

titrarea amoniacului va fi suficient de precisă la:

$$[OH^-] = \sqrt{K_1 \cdot K_2} = \sqrt{1{,}79 \cdot 10^{-5} \cdot 8{,}4 \cdot 10^{-10}} = 1{,}23 \cdot 10^{-7}$$

pOH = 6,91 și pH = 7,09. Se va titra deci în prezența albastrului de bromtimol, a roșului de fenol sau a acidului rozolic.

1 ml NH_3 10^{-1} n corespunde la 4,504 mg CH_2O.

f. Titrarea bazelor polivalente

Deoarece o bază polivalentă se comportă în soluție ca un amestec de baze slabe de tării diferite, dar de concentrații egale, toate considerațiile expuse la neutralizarea amestecurilor de baze slabe în concentrații egale vor fi valabile și pentru neutralizarea bazelor polivalente.

La neutralizarea primei trepte de disociere a bazei polivalente, se calculează întîi $[OH^-]$ cu ajutorul formulei (II.98'),

$$[OH^-]_{100\%} = \sqrt{K_1 K_2},$$ apoi pOH-ul și final pH-ul.

La neutralizarea treptei a doua, se calculează $[OH^-]$ cu ajutorul aceleași formule, dar care folosește celelalte constante de disociere ale bazei, deci:

$$[OH^-]_{200\%} = \sqrt{K_2 \cdot K_3}$$

și în general pentru neutralizarea în treapta i:

$$[OH^-]_{i00\%} = \sqrt{K_i \cdot K_{i+1}}$$

Pentru neutralizarea în treapta ultimă, considerînd cazul unei baze slabe cu o constantă de disociere K_n, deci la ultima echivalență:

$$[H^+]_{n00\%} = \sqrt{\frac{P_{H_2O} \cdot c}{K_n}}, \qquad \text{(II.29)}$$

în care c este concentrația sării BX_n la ultima echivalență. În concluzie, pentru neutralizarea ultimei trepte a unei baze polivalente se aplică toate considerațiile expuse la neutralizarea bazelor slabe cu acizi tari (p. 247).

Formulele cu ajutorul cărora se calculează $[OH^-]$ la neutralizarea în trepte intermediare, ca și la ultima treaptă, presupun că hidroliza sării formate la neutralizarea în treapta anterioară este practic împiedicată la pH-ul mai acid la care are loc neutralizarea în treapta respectivă.

Ca și în cazul neutralizării acizilor polivalenți, în cazul neutralizării bazelor polivalente, primul considerent care trebuie luat în seamă la neutralizarea într-una din treptele intermediare este acela dacă raportul $\frac{K_i}{K_{i+1}} \geqslant 10^4$, deoarece numai în acest caz titrarea va fi suficient de exactă și de precisă. Chiar dacă raportul $\frac{K_i}{K_{i+1}} \geqslant 10^4$, se va titra cu ajutorul soluțiilor de comparație și numai pentru valori mari ale acestui raport ($10^6 - 10^7$) se va putea titra fără ajutorul acestor soluții.

Pentru alegerea indicatorului, adică pentru calculul $(p\text{H})_{(100-\varepsilon)\%}$ și $(p\text{H})_{(100+\varepsilon)\%}$ se folosesc aceleași considerente ca și în cazul acizilor polivalenți, respectiv a acizilor monovalenți în concentrații egale (tabela 50 și fig. 33).

Sînt multe baze slabe la care $\frac{K_i}{K_{i+1}} < 10^4$ și deci nu se vor putea titra suficient de exact și de precis la o treaptă intermediară, dar au $K_{ultim} > 10^{-9}$ și se vor putea titra deci la treapta ultimă. Astfel, de exemplu, etilendiamina ($K_1 = 2{,}88 \cdot 10^{-5}$, $K_2 = 8{,}71 \cdot 10^{-8}$) se va putea titra suficient de exact și de precis abia la treapta a doua (ultima), deoarece:

$$\frac{K_1}{K_2} = \frac{2{,}88 \cdot 10^{-5}}{8{,}71 \cdot 10^{-8}} = 3{,}3 \cdot 10^2, \text{ dar } K_2 > 10^{-8}.$$

Pentru calculul curbei de titrare se va considera cazul piperazinei ($K_1 = 6{,}4 \cdot 10^{-5}$, $K_2 = 3{,}7 \cdot 10^{-9}$) de concentrație inițială 10^{-1} n.

La început, pînă nu se adaugă HCl,

$$[OH^-] = \sqrt{K_1 \cdot c}. \qquad (II.10'')$$

După adaosul de HCl pînă aproape de primul punct de echivalență, apare o soluție tampon, pentru care:

$$[OH^-] = K_1 \frac{[B(OH)_2]}{[BOHCl]}.$$

În jurul punctului de echivalență (înainte și după) pentru a calcula $[OH^-]$ se folosesc considerațiile și formulele deduse pentru amestecurile de acizi slabi în concentrații egale, respectiv pentru amestecurile de baze slabe în concentrații egale.

În continuare, pînă la al doilea punct de echivalenţă, avem de asemenea o soluţie tampon pentru care:

$$[OH^-] = K_2 \frac{[BOHCl]}{[BCl_2]}.$$

La al doilea punct de echivalenţă (ultimul) $[H^+] = \sqrt{\frac{P_{H_2O} \cdot c}{K_2}}$, în care c este concentraţia molară a sării BCl_2

(La primul punct de echivalenţă $[OH^-] = \sqrt{K_1 \cdot K_2}$).

Rezultatele calculului sînt trecute în tabela 70 şi în figura 47.

Tabela 70

Valorile pH-ului corespunzătoare unor momente ale titrării piperazinei în concentraţie 10^{-1} n cu HCl

%	0	10	50	90	99	100	101	110	150	190	199	200	201	210	250
pH	11,40	10,76	9,81	8,85	7,98	7,70	7,42	6,52	5,57	4,61	3,57	3,52	3,47	2,49	1,84
ΔpH	→				0,56	←			→			0,10		←	

Bazele organice polivalente care nu sînt solubile în apă se determină ca şi cele monovalente, adică se dizolvă într-un exces dintr-o soluţie titrată de HCl, care se va retitra cu NaOH în prezenţa unui indicator, sau a unui amestec de indicatori, sau cu ajutorul unei soluţii de comparaţie pînă la pH-ul de neutralizare a treptei intermediare a i-a pentru care raportul $\frac{K_i}{K_{i+1}} \geqslant 10^4$.

Chinina ($K_1 = 1{,}0 \cdot 10^{-6}$, $K_2 = 1{,}35 \cdot 10^{-10}$) se va putea determina în acest mod. Excesul de HCl se va neutraliza cu NaOH la:

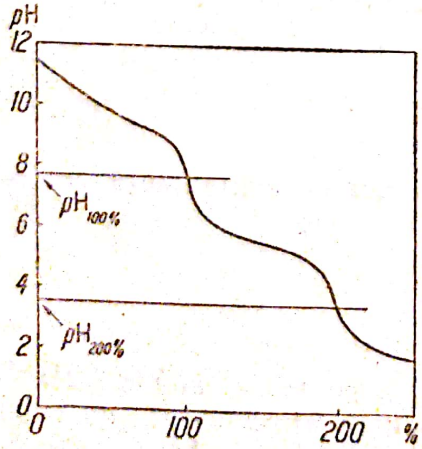


Fig. 47. Curba de titrare cu HCl a piperazinei în concentraţie $10^{-1}n$

$$[OH^-] = \sqrt{1{,}0 \cdot 10^{-6} \cdot 1{,}35 \cdot 10^{-10}} = 1{,}6 \cdot 10^{-8},$$

$$pOH = 7{,}93 \text{ şi } pH = 6{,}07.$$

deci în prezenţa roşului de clorfenol (la portocaliu) şi cu ajutorul unei soluţii de comparaţie.

Chinina nu se va putea neutraliza pînă la sarea neutră la

$$[H^+] = \sqrt{\frac{10^{-14} \cdot 5 \cdot 10^{-3}}{1{,}35 \cdot 10^{-10}}} = 1{,}92 \cdot 10^{-3}$$

şi la $pH = 2{,}27$.

deoarece în treapta ultimă de disociație este o bază prea slabă, respectiv sarea neutră este prea hidrolizată (v. neutralizarea bazelor slabe cu acizi tari). În cazul de față, deci, excesul de HCl nu se va putea neutraliza suficient de exact la pH = 2,72, deoarece în aceste condiții (baza prea slabă), variația pH-ului în jurul acestui punct de echivalență este prea mică.

g. Titrarea sărurilor cu hidroliză alcalină

Așa cum s-a arătat (p.102), sărurile cu hidroliză alcalină sînt baze slabe a căror constantă de disociere este chiar constanta lor de hidroliză K_h. Considerînd deci reacția de hidroliză:

$$NaA + H_2O \rightleftharpoons HA + NaOH,$$

respectiv

$$A^- + H_2O \rightleftharpoons HA + OH^-,$$

$$K_h = \frac{[HA]\,[OH^-]}{[A^-]} = \frac{P_{H_2O}}{K_a},$$

în care

$$K_a = \frac{[H^+]\,[A^-]}{[HA]}.$$

Tăria bazei NaA este cu atît mai mare cu cît K_a este mai mică, iar reacția dintre un acid tare (HCl) și o bază NaA este o reacție de neutralizare:

$$NaA + HCl \rightleftharpoons HA + NaCl,$$

respectiv

$$A^- + H^+ \rightleftharpoons HA,$$

pentru care:

$$K = \frac{[HA]}{[A^-][H^+]} = \frac{1}{K_a} = \frac{K_h}{P_{H_2O}} \qquad \text{(II.129)}$$

Rezultă, așadar, că pentru reacția de neutralizare, echilibrul va fi cu atît mai deplasat spre dreapta cu cît acidul HA va fi mai slab, deci cu cît constanta de hidroliză, respectiv constanta de disociere, în interacțiunea cu apa a bazei A^-(NaA) va fi mai mare.

Anionul A^- este o bază mai tare decît anionul Cl^-, (X^-), are deci pentru cationul H^+ o afinitate mai mare și de aceea are loc, în fond, o deplasare a acestui anion din acidul HCl (HX) cu anionul A^-.

Între o asemenea reacţie de neutralizare şi una dintre o bază BOH cu un acid tare (HCl) nu este nici o deosebire. Într-adevăr, să considerăm reacţia de neutralizare în acest caz:

$$BOH + HCl \rightleftharpoons BCl + H_2O,$$

respectiv

$$BOH + H^+ \rightleftharpoons B^+ + H_2O$$

pentru care:

$$K = \frac{[B^+]}{[BOH][H^+]} = \frac{1}{K_h} = \frac{K_b}{P_{H_2O}}. \qquad (II.121)$$

Rezultă, aşadar, că şi pentru o asemenea reacţie de neutralizare, echilibrul va fi cu atît mai deplasat spre dreapta cu cît constanta de hidroliză va fi mai mică, respectiv cu cît baza BOH va fi mai tare disociată.

În concluzie, între neutralizarea celor două baze BOH şi NaA cu un acid tare (HCl) nu există nici o deosebire.

1. Titrarea sărurilor cu hidroliză alcalină ale acizilor monovalenţi slabi.

Reacţia de titrare va fi:

$$NaA + HCl = HA + NaCl,$$

respectiv:

$$A^- + H^+ = HA.$$

Considerînd constanta de disociere a bazei A^- la interacţiunea cu apa, $A^- + H_2O \rightleftharpoons HA + OH^-$, rezultă:

$$K_h = \frac{[HA][OH^-]}{[A^-]}, \quad [OH^-] = K_h \frac{[A^-]}{[HA]},$$

şi

$$[H^+] = \frac{P_{H_2O}}{K_h \frac{[A^-]}{[HA]}} = K_a \frac{[HA]}{[A^-]}, \qquad (II.130)$$

adică o formulă analogă cu aceea care permite calculul concentraţiei ionilor H^+ pînă la punctul de echivalenţă la titrarea bazelor slabe BOH cu HCl (p. 247).

Dacă notăm concentraţia sării NaA cu c, atunci pentru n% HCl adăugat:

$$[NaA]_{rămas} = \frac{V_1 c}{V_2} \cdot \frac{100 - n}{100} \text{ şi } [HA]_{format} = \frac{V_1 c}{V_2} \cdot \frac{n}{100},$$

încît:

$$[H^+] = \frac{P_{H_2O}}{K_h \dfrac{\dfrac{V_1 c}{V_2} \cdot \dfrac{100-n}{100}}{\dfrac{V_1 c}{V_2} \cdot \dfrac{n}{100}}} = K_a \cdot \frac{\dfrac{V_1 \cdot c}{V_2} \cdot \dfrac{n}{100}}{\dfrac{V_1 c}{V_2} \cdot \dfrac{100-n}{100}} = \frac{P_{H_2O}}{K_h \dfrac{100-n}{n}} = K_a \frac{n}{100-n} \tag{II.81}$$

Aproape de punctul de echivalență trebuie considerată și disocierea acidului HA: $HA \rightleftharpoons H^+ + A^-$, adică

$$[A^-]_{tot.} = [A^-]_{netitrat} + [A^-]_{HA} = a + x,$$

și:

$$[HA] = [HA]_{din\ titr.} - [HA]_{dis.} = [HA]_{din\ titr.} - x,$$

astfel încît:

$$[H^+] = \frac{P_{H_2O}}{K_h \dfrac{a+x}{\dfrac{V_1 c}{V_2} \cdot \dfrac{n}{100} - x}} \cdot \tag{II.130'}$$

Pentru a calcula $[A^-]_{HA} = x$ se consideră constanta de disociere a acidului HA:

$$K_a = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]} = \frac{x(a+x)}{\dfrac{V_1 c}{V_2} \cdot \dfrac{n}{100} - x} = \frac{x\left(\dfrac{V_1 c}{V_2} \cdot \dfrac{100-n}{100} + x\right)}{\dfrac{V_1 c}{V_2} \cdot \dfrac{n}{100} - x},$$

de unde:

$$x^2 + \left(K_a + \frac{V_1 c}{V_2} \cdot \frac{100-n}{100}\right) x - K_a \frac{V_1 c}{V_2} \cdot \frac{n}{100} = 0. \tag{II.131}$$

O dată aflată valoarea lui x, adică $[A^-]_{HA}$, se calculează

$$[H^+] = \frac{P_{H_2O}}{K_h \dfrac{\dfrac{V_1 c}{V_2} \cdot \dfrac{100-n}{100} + x}{\dfrac{V_1 c}{V} \cdot \dfrac{n}{100} - x}} = K_a \frac{\dfrac{V_1 c}{V_2} \cdot \dfrac{n}{100} - x}{\dfrac{V_1 c}{V_2} \cdot \dfrac{100-n}{n} + x} \cdot \tag{II.132}$$

În concluzie, pentru calculul concentraţiei ionilor de hidrogen pînă la punctul de echivalenţă se foloseşte acelaşi procedeu ca în cazul titrării bazelor slabe BOH cu HCl (p.247). În formule însă, evident, în loc de K_b figurează K_h.

La punctul de echivalenţă, în urma reacţiei

$$NaA + HCl = HA + NaCl,$$

în soluţie se găseşte numai acidul HA, deci (II.9):

$$[H^+]_{100\%} = -\frac{K_a}{2} + \sqrt{\frac{K_a^2}{4} + K_a \cdot c}.$$

Dacă acidul este foarte slab, deoarece $c \cdot K_a \geqslant \frac{K_a^2}{4}$, precum şi $\sqrt{c \cdot K_a} \geqslant \frac{K_a}{2}$, se foloseşte formula (II.9′)

$$[H^+]_{100\%} = \sqrt{K_a \cdot c}.$$

După punctul de echivalenţă în soluţie se găseşte acidul HA şi excesul de HCl, adică:

$$[H^+]_{tot.} = [H^+]_{HCl} + [H^+]_{HA} = b + y,$$

astfel încît se poate scrie:

$$K_a = \frac{[H^+]\,[A^-]}{[HA]} = \frac{(b+y)y}{\frac{V_1 c}{V_2} - y},$$

de unde:

$$y = -\frac{b + K_a}{2} + \sqrt{\frac{(b+K_a)^2}{4} + K_a \cdot \frac{V_1 c}{V_2}} \qquad \text{(II.133)}$$

şi:

$$pH = -\lg(b + y).$$

În tabela 71 se dau valorile pH-ului pentru unele momente ale titrării diferitelor săruri cu hidroliză alcalină ale unor acizi slabi monovalenţi, în concentraţie $10^{-1}n$, iar în figura 48 sînt reprezentate curbele de titrare corespunzătoare.

În tabela 72 se dau valorile pH-ului în imediata apropiere a punctului de echivalenţă la titrarea cu HCl a diferitelor săruri cu hidroliză bazică pentru concentraţiile $1\,n$, $10^{-1}n$ şi $10^{-2}n$.

Valorile variaţiei de pH (ΔpH) în jurul punctului de echivalenţă sînt trecute în tabela 62 în care, evident, în loc de K_b se va considera K_h.

Tabela 71

Valorile *p*H-ului corespunzătoare unor momente ale titrării cu HCl a diferitelor săruri cu hidroliză alcalină NaA în concentrație 10^{-1} *n* (22°C).

K_h	*p*H											
	0%	10%	20%	50%	90%	99%	99,9%	100%	100,1%	101%	110%	150%
10^{-3}	12,00	11,95	11,60	11,00	10,04	9,00	8,00	6,15	4,30	3,30	2,32	1,70
10^{-4}	11,50	10,95	10,60	10,00	9,04	8,00	7,00	5,65	4,30	3,30	2,32	1,70
10^{-5}	11,00	9,95	9,60	9,00	8,04	7,00	6,01	5,15	4,29	3,30	2,32	1,70
10^{-6}	10,50	8,95	8,60	8,00	7,04	6,00	5,07	4,65	4,23	3,30	2,32	1,70
10^{-7}	10,00	7,95	7,60	7,00	6,04	5,01	4,30	4,15	4,00	3,29	2,32	1,70
10^{-8}	9,50	6,95	6,60	6,00	5,04	4,07	3,70	3,65	3,60	3,23	2,32	1,70
10^{-9}	9,00	5,95	5,60	5,00	4,04	3,31	3,17	3,15	3,13	2,99	2,32	1,70
10^{-10}	8,50	4,95	4,60	4,00	3,04	2,71	2,67	2,66	2,65	2,61	2,32	1,70

Tabela 72

Valorile *p*H-ului în jurul punctului de echivalență la titrarea diferitelor săruri cu hidroliză alcalină NaA de diferite concentrații, cu HCl de aceeași concentrație (22°C)

K_h	$c = 1\ n$					$c = 10^{-1}\ n$					$c = 10^{-2}\ n$				
	99%	99,9%	100%	100,1%	101%	99%	99,9%	100%	100,1%	101%	99%	99,9%	100%	100,1%	101%
10^{-3}	9,00	8,00	5,65	3,30	2,30	9,00	8,00	6,15	4,30	3,30	9,00	8,00	6,65	5,30	4,30
10^{-4}	8,00	7,00	5,15	3,30	2,30	8,00	7,00	5,65	4,30	3,30	8,00	7,01*	6,15	5,29	4,30
10^{-5}	7,00	6,00	4,65	3,30	2,30	7,00	6,01*	5,15	4,29	3,30	7,00	6,07*	5,65	5,23	4,30
10^{-6}	6,00	5,01*	4,15	3,29	2,30	6,00	5,07*	4,65	4,23	3,30	6,01*	5,30*	5,15	5,00	4,29
10^{-7}	5,00	4,07*	3,65	3,23	2,30	5,01*	4,30*	4,15	4,00	3,29	5,07*	4,70*	4,65	4,60	4,23
10^{-8}	4,01*	3,31*	3,15	2,99	2,29	4,07*	3,70*	3,65	3,60	3,23	4,31*	4,17*	4,15	4,13	3,99
10^{-9}	3,07*	2,70*	2,65	2,60	2,23	3,31*	3,17*	3,15	3,13	2,99	3,71*	3,67*	3,66**	3,65	3,61
10^{-10}	2,31*	2,17*	2,15	2,13	1,99	2,71*	2,67*	2,66**	2,65	2,61	3,20*	3,18*	3,18**	3,18	3,16

* Valori calculate cu corecția de disociere a acidului HA.

** Valori calculate cu ajutorul formulei (II. 9)

Scanned with OKEN Scanner

În tabela 73 se dau valorile pH-ului la titrarea unei sări NaA care are $K_h = 10^{-5}$, în concentrațiile $1n$, $10^{-1}n$ și $10^{-2}n$, iar în figura 49 sînt reprezentate curbele de titrare corespunzătoare. Valorile variației de pH (ΔpH) în jurul punctului de echivalență sînt trecute în tabela 64 în care, evident, în loc de K_b se va considera K_h.

Tabela 73

Valorile pH-ului corespunzătoare pentru unele momente ale titrării unei sări cu hidroliză alcalină $K_h = 10^{-5}$ în concentrațiile $1n$, $10^{-1}n$ și $10^{-2}n$

conc. \ %	0%	10%	20%	50%	90%	99%	99,9%	100%	100,1%	101%	110%	150%
$1n$	11,50	9,95	9,60	9,00	8,04	7,00	6,00	4,65	3,30	2,30	1,32	0,70
$10^{-1}n$	11,00	9,95	9,60	9,00	8,04	7,00	6,01	5,15	4,29	3,30	2,32	1,70
$10^{-2}n$	10,50	9,95	9,60	9,00	8,04	7,00	6,07	5,65	5,23	4,30	3,32	2,70

Temperatura nu are nici o influență asupra valorilor de pH în decursul titrării. Într-adevăr, pînă la punctul de echivalență, considerînd formula (II.130), se poate scrie:

$$\frac{[H^+]_{100°C}}{[H^+]_{22°C}} = \frac{\dfrac{74 \cdot 10^{-14}}{K_h \dfrac{[A^-]}{[HA]}}}{\dfrac{10^{-14}}{K_h \dfrac{[A^-]}{[HA]}}} = \frac{\dfrac{74 \cdot 10^{-14}}{\dfrac{74 \cdot 10^{-14}}{K_a} \cdot \dfrac{[A^-]}{[HA]}}}{\dfrac{10^{-14}}{\dfrac{10^{-14}}{K_a} \cdot \dfrac{[A^-]}{[HA]}}} = 1, \quad \text{deci} \quad p\mathrm{H}_{100°C} = p\mathrm{H}_{22°C}.$$

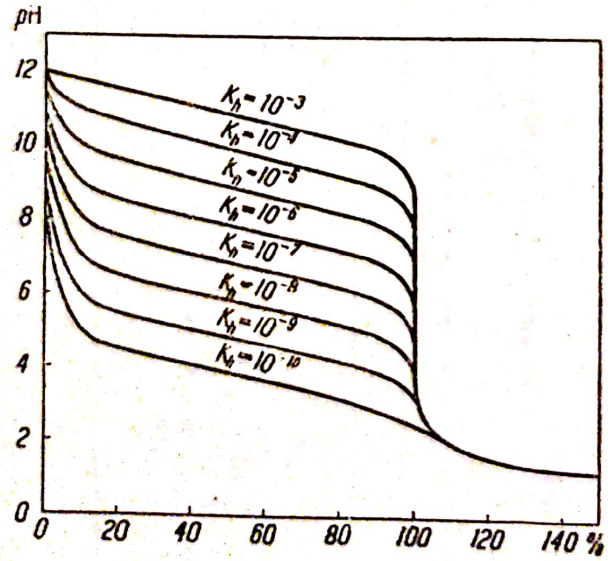


Fig. 48. Curbele de titrare cu HCl a sărurilor cu hidroliză alcalină în concentrație $10^{-1}n$

La punctul de echivalență, temperatura nu are, de asemenea, nici o influență asupra valorilor de pH, deoarece în acest stadiu al titrării concentrația în ioni de hidrogen depinde numai de valoarea constantei de disociere a acidului, pe care o considerăm neschimbată. După punctul de echivalență, pH-ul depinde de concentrația excesului de HCl și de disociația acidului slab HA, respectiv de $[H^+]_{HA} = y$, mărime care depinde de $[HCl]_{exces} = b$ și de K_a.

Din datele cuprinse în tabela 62, precum și în figurile 48 și 49,

rezultă că variaţia pH-ului în jurul punctului de echivalenţă ΔpH va fi cu atît mai mare şi deci titrarea va fi cu atît mai precisă, cu cît hidroliza sării va fi mai puternică, respectiv cu cît acidul HA care va rezulta va fi mai slab, şi cu cît concentraţia sării va fi mai mare.

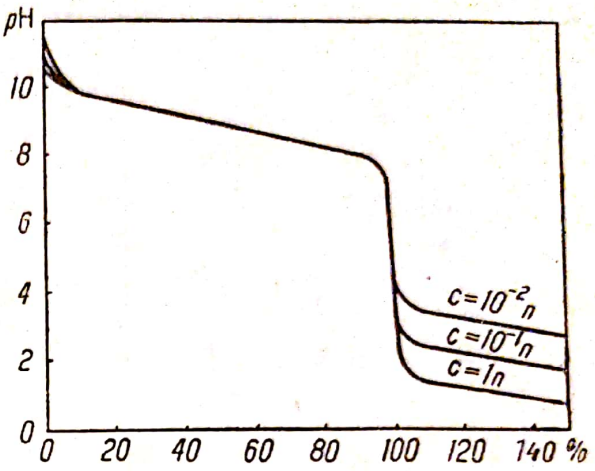


Fig. 49. Curbele de titrare cu HCl ale unei sări cu hidroliză alcalină avînd $K_h = 10^{-5}$, în concentraţiile 1 n, $10^{-1}n$ şi $10^{-2}n$.

Condiţiile titrării cu HCl a sărurilor cu hidroliză alcalină ale acizilor monovalenţi sînt cuprinse în tabela 74. Pentru valori intermediare (c şi K_h) celor din tabela 62, variaţia de pH în jurul punctului de echivalenţă ΔpH, se poate afla grafic (fig. 28 sau 29) considerînd K_h în loc de K_a. Alegerea indicatorului, respectiv calculul valorilor $p\mathrm{H}_{(100+e)\%}$ şi $p\mathrm{H}_{100-e)\%}$ se efectuează întocmai ca pentru neutralizarea acizilor HA cu NaOH.

Trebuie menţionat că folosirea solvenţilor organici cu constantă dielectrică mică, ridică precizia titrării, respectiv ridică valoarea ΔpH, deoarece în aceste condiţii disocierea acidului HA scade.

2. Titrarea sărurilor cu hidroliză alcalină ale acizilor polivalenţi slabi. O asemenea sare se comportă ca un amestec de baze slabe în concentraţii egale, respectiv ca o bază polivalentă ale cărei constante de disociaţie sînt tocmai constantele de hidroliză (p.115), adică

$$K_{h_1} = \frac{P_{H_2O}}{K_n},\ K_{h_2} = \frac{P_{H_2O}}{K_{n-1}},\ \ldots\ K_{h_n} = \frac{P_{H_2O}}{K_1},$$

în care $K_1, K_2, \ldots K_n$ sînt constantele succesive de disociere ale acidului H_nA.

În concluzie, teoria titrării bazelor polivalente (p. 260) se aplică în întregime şi la titrarea bazelor de forma Na_nA, urmînd ca în formulele şi graficele folosite pentru diferitele calcule, în loc de constantele $K_1, K_2, \ldots K_n$ ale bazei polivalente să se introducă constantele succesive de hidroliză $K_{h1}, K_{h2}, \ldots K_{h_n}$.

Pentru ultima treaptă de titrare ($NaH_{n-1}A + HCl = H_nA + NaCl$) se aplică toate consideraţiile de la titrarea unei sări alcaline NaA a unui acid slab HA, a cărui constantă de disociere va fi prima constantă de disociere a acidului H_nA (p. 264).

Astfel, de exemplu, pentru calculul concentraţiei ionilor de hidroxil la primul punct de echivalenţă, în titrarea $Na_nA + HCl = Na_{n-1}HA + NaCl$, se va folosi formula:

$$[OH^-] = \sqrt{K_{h_1} \cdot K_{h_2}} = \sqrt{\frac{P_{H_2O}}{K_n} \cdot \frac{P_{H_2O}}{K_{n-1}}} = \frac{P_{H_2O}}{\sqrt{K_n \cdot K_{n-1}}} \qquad \text{(II.134)}$$

Tabela 74

Condițiile de titrare cu HCl a sărurilor cu hidroliză alcalină NaA

Modul de lucru	Precizia ± 1%	Precizia ± 0,1%
În prezența indicatorilor obișnuiți	$c = 1\ n$, pînă la $K_h = 10^{-8}$ $c = 10^{-1}n$, pînă la $K_h = 10^{-7}$ $c = 10^{-2}n$, pînă la $K_h = 10^{-6}$	$c = 1\ n$, pînă la $K_h = 10^{-7}$ $c = 10^{-1}n$, pînă la $K_h = 10^{-6}$ $c = 10^{-2}n$, pînă la $K_h = 10^{-5}$
În prezența amestecurilor de indicatori sau cu ajutorul soluției de comparație, sau în mediu cu constanta dielectrică mică (adaus de alcool, acetonă etc.)	$c = 1\ n$, pînă la $K_h = 10^{-10}$ $c = 10^{-1}n$, pînă la $K_h = 10^{-9}$ $c = 10^{-2}n$, pînă la $K_h = 10^{-8}$	$c = 1\ n$, pînă la $K_h = 10^{-9}$ $c = 10^{-1}n$, pînă la $K_h = 10^{-8}$ $c = 10^{-2}n$, pînă la $K_h = 10^{-7}$

și

$$[H^+] = \frac{P_{H_2O}}{[OH^-]} = \sqrt{K_{n-1} \cdot K_n}. \qquad (II.135)$$

Trebuie menționat că această formulă se folosește și pentru calculul $[H^+]$ la neutralizarea unui acid polivalent pînă la punctul de echivalență $n-1$, după reacția:

$$H_nA + (n-1)\,NaOH =$$

$$= Na_{n-1}HA + (n-1)\,H_2O.$$

Este ușor de văzut că, în ambele cazuri, situațiile sînt identice.

Curba de titrare cu HCl a unei sări Na_nA sau Na_pH_qA este identică cu aceea de la titrarea cu HCl a unei baze slabe polivalente (fig. 47, curba de titrare a piperazinei).

Să considerăm titrarea Na_3PO_4 cu HCl pînă la Na_2HPO_4, după reacția:

$$Na_3PO_4 + HCl = Na_2HPO_4 + NaCl.$$

Deoarece $K_{h_1} = \frac{10^{-14}}{1{,}30 \cdot 10^{-12}} = 7{,}69 \cdot 10^{-3}$, $K_{h_2} = \frac{10^{-14}}{6{,}23 \cdot 10^{-8}} = 1{,}61 \cdot 10^{-7}$, $\frac{K_{h_1}}{K_{h_2}} = \frac{7{,}69 \cdot 10^{-3}}{1{,}61 \cdot 10^{-7}} = 4{,}77 \cdot 10^4$ și $\lg \frac{K_{h_1}}{K_{h_2}} = 4{,}68$, iar $\Delta pH = 0{,}84$ (fig. 33). La punctul de echivalență $[OH^-]_{100\%} = \sqrt{7{,}69 \cdot 10^{-3} \cdot 1{,}61 \cdot 10^{-7}} = 3{,}51 \cdot 10^{-5}$, $[H^+] = \frac{10^{-14}}{3{,}51 \cdot 10^{-5}} = 2{,}85 \cdot 10^{-10}$ și $pH_{100\%} = 9{,}55$. Așadar pentru o precizie de $\pm 1\%$, indicatorul trebuie să-și schimbe culoarea între: $pH = 9{,}55 + \frac{0{,}84}{2} = 9{,}97$ și $pH = 9{,}55 - \frac{0{,}84}{2} = 9{,}13$.

Scanned with OKEN Scanner

Dacă titrarea se efectuează în continuare pînă la fosfat primar după reacţia:

$$Na_2HPO_4 + HCl = NaH_2PO_4 + NaCl.$$

$[OH^-] = \sqrt{\frac{10^{-14}}{6{,}28 \cdot 10^{-8}} \cdot \frac{10^{-14}}{7{,}52 \cdot 10^{-3}}} = 4{,}61 \cdot 10^{-10}$, $[H^+] = \frac{10^{-14}}{4{,}61 \cdot 10^{-10}} = 2{,}17 \cdot 10^{-5}$, $p\text{H} = 4{,}66$.

Deoarece $\frac{K_{h_2}}{K_{h_3}} = \frac{7{,}52 \cdot 10^{-3}}{6{,}28 \cdot 10^{-8}} = 1{,}21 \cdot 10^5$, $\lg \frac{K_{h_2}}{K_{h_3}} = 5{,}08$, pentru $e = \pm 1\%$, $\Delta p\text{H}_{200\%} = 1{,}12$ (fig. 33), iar indicatorul trebuie să-şi schimbe culoarea între

$$p\text{H} = 4{,}66 + \frac{1{,}12}{2} = 5{,}22 \text{ şi } p\text{H} = 4{,}66 - \frac{1{,}12}{2} = 4{,}10.$$

Titrarea pînă la ultima treaptă după reacţia:

$$NaH_2PO_4 + HCl = H_3PO_4 + HCl$$

va fi însoţită de erori foarte mari, deoarece, aşa cum rezultă din tabela 62, chiar dacă am avea $K_{h_3} = 10^{-10}$ şi $c = 1m$, $\Delta p\text{H} = 0{,}32$. În cazul de faţă $K_1 = 7{,}52 \cdot 10^{-3}$, $K_{h_3} = 1{,}33 \cdot 10^{-12}$, $c < 1\ m$ şi $\Delta p\text{H} < 0{,}10$.

3. **Determinarea unor săruri cu hidroliză alcalină.** *Determinarea carbonaţilor* ($K_1 = 3{,}72 \cdot 10^{-7}$, $K_2 = 5{,}73 \cdot 10^{-11}$). Deoarece raportul $\frac{K_1}{K_2} = \frac{3{,}72 \cdot 10^{-7}}{5{,}63 \cdot 10^{-11}} = 6{,}49 \cdot 10^3$. rezultă că acidul carbonic va putea fi titrat cu NaOH cu o precizie şi exactitate relativ puţin satisfăcătoare pînă la carbonat acid de sodiu, dar totodată mai rezultă că şi carbonatul poate fi titrat cu HCl în aceleaşi condiţii pînă la bicarbonat.

La punctul de echivalenţă:

$$[H^+] = \sqrt{3{,}72 \cdot 10^{-7} \cdot 5{,}73 \cdot 10^{-11}} = 4{,}62 \cdot 10^{-9} \text{ şi } p\text{H} = 8{,}34.$$

Se va titra în prezenţa fenolftaleinei pînă la roz şi cu ajutorul unei soluţii de comparaţie care conţine bicarbonat de sodiu pur. Acidul se adaugă cu încetul, agitîndu-se slab, pentru a nu avea loc trecerea carbonatului în acid carbonic ($Na_2CO_3 + 2HCl = 2NaCl + H_2CO_3$) care se pierde, iar titrarea se efectuează cu erori mari.

Pentru a împiedica degajarea bioxidului de carbon în vasul de titrare se adaugă 1—2 ml eter de petrol.

1 ml HCl $10^{-1}n$ corespunde la 10,5989 mg Na_2CO_3.

Carbonatul se poate titra şi pînă la acid carbonic, cu o precizie şi exactitate mai bună, deoarece acest acid în treapta întîi este suficient de slab

Dacă titrarea se efectuează în continuare pînă la fosfat primar după reacţia:

$$Na_2HPO_4 + HCl = NaH_2PO_4 + NaCl.$$

$[OH^-] = \sqrt{\frac{10^{-14}}{6{,}28 \cdot 10^{-8}} \cdot \frac{10^{-14}}{7{,}52 \cdot 10^{-3}}} = 4{,}61 \cdot 10^{-10}$, $[H^+] = \frac{10^{-14}}{4{,}61 \cdot 10^{-10}} = 2{,}17 \cdot 10^{-5}$, $p\text{H} = 4{,}66$.

Deoarece $\frac{K_{h_2}}{K_{h_3}} = \frac{7{,}52 \cdot 10^{-3}}{6{,}28 \cdot 10^{-8}} = 1{,}21 \cdot 10^5$, $\lg \frac{K_{h_2}}{K_{h_3}} = 5{,}08$, pentru $e = \pm 1\%$, $\Delta p\text{H}_{200\%} = 1{,}12$ (fig. 33), iar indicatorul trebuie să-şi schimbe culoarea între

$$p\text{H} = 4{,}66 + \frac{1{,}12}{2} = 5{,}22 \text{ şi } p\text{H} = 4{,}66 - \frac{1{,}12}{2} = 4{,}10.$$

Titrarea pînă la ultima treaptă după reacţia:

$$NaH_2PO_4 + HCl = H_3PO_4 + HCl$$

va fi însoţită de erori foarte mari, deoarece, aşa cum rezultă din tabela 62, chiar dacă am avea $K_{h_3} = 10^{-10}$ şi $c = 1m$, $\Delta p\text{H} = 0{,}32$. În cazul de faţă $K_1 = 7{,}52 \cdot 10^{-3}$, $K_{h_3} = 1{,}33 \cdot 10^{-12}$, $c < 1$ m şi $\Delta p\text{H} < 0{,}10$.

3. **Determinarea unor săruri cu hidroliză alcalină.** *Determinarea carbonaţilor* ($K_1 = 3{,}72 \cdot 10^{-7}$, $K_2 = 5{,}73 \cdot 10^{-11}$). Deoarece raportul $\frac{K_1}{K_2} = \frac{3{,}72 \cdot 10^{-7}}{5{,}63 \cdot 10^{-11}} = 6{,}49 \cdot 10^3$. rezultă că acidul carbonic va putea fi titrat cu NaOH cu o precizie şi exactitate relativ puţin satisfăcătoare pînă la carbonat acid de sodiu, dar totodată mai rezultă că şi carbonatul poate fi titrat cu HCl în aceleaşi condiţii pînă la bicarbonat.

La punctul de echivalenţă:

$$[H^+] = \sqrt{3{,}72 \cdot 10^{-7} \cdot 5{,}73 \cdot 10^{-11}} = 4{,}62 \cdot 10^{-9} \text{ şi } p\text{H} = 8{,}34.$$

Se va titra în prezenţa fenolftaleinei pînă la roz şi cu ajutorul unei soluţii de comparaţie care conţine bicarbonat de sodiu pur. Acidul se adaugă cu încetul, agitîndu-se slab, pentru a nu avea loc trecerea carbonatului în acid carbonic ($Na_2CO_3 + 2HCl = 2NaCl + H_2CO_3$) care se pierde, iar titrarea se efectuează cu erori mari.

Pentru a împiedica degajarea bioxidului de carbon în vasul de titrare se adaugă 1—2 ml eter de petrol.

1 ml HCl $10^{-1}n$ corespunde la 10,5989 mg Na_2CO_3.

Carbonatul se poate titra şi pînă la acid carbonic, cu o precizie şi exactitate mai bună, deoarece acest acid în treapta întîi este suficient de slab

($K_1 = 3{,}72 \cdot 10^{-7}$), din care cauză va avea loc o variaţie satisfăcătoare a pH-ului. La neutralizarea pînă la acid carbonic:

$$[H^+] = \sqrt{3{,}72 \cdot 10^{-7} \cdot 5 \cdot 10^{-2}} = 1{,}36 \cdot 10^{-4} \text{ şi } p\text{H} = 3{,}87$$

(s-a presupus că la sfîrşitul titrării concentraţia în H_2CO_3 va fi $5 \cdot 10^{-2}n$).

Se va titra deci la rece, în prezenţă de metiloranj, folosind o soluţie de comparaţie saturată cu CO_2 şi care conţine aceeaşi cantitate de NaCl. Mai simplu, se titrează fără soluţie de comparaţie, dar în acest caz după trecerea metiloranjului de la galben la portocaliu, se fierbe 2—3 min pentru îndepărtarea bioxidului de carbon, apoi se răceşte şi în cazul cînd culoarea trece la galben, se continuă titrarea pînă la trecerea din nou la portocaliu. În cazul titrării pînă la acid carbonic, 1 ml HCl $10^{-1}n$ corespunde la 5,2994 mg Na_2CO_3.

— *Analiza amestecului de carbonat şi de hidroxid alcalin.* Dacă proporţia de carbonat este redusă, atunci se titrează cu HCl în prezenţa fenolftaleinei pînă la roz (n_1 ml soluţie de HCl), carbonatul pînă la bicarbonat şi hidroxidul practic în întregime [61]. Au loc următoarele reacţii:

$$Na_2CO_3 + HCl = NaCl + NaHCO_3$$

$$NaOH + HCl = NaCl + H_2O.$$

Se continuă apoi titrarea cu HCl în prezenţa metiloranjului pînă la portocaliu, se fierbe 2—3 min şi în cazul apariţiei culorii galbene se continuă titrarea pînă la portocaliu (n_2 ml soluţie de HCl).

Volumul de soluţie de HCl necesar neutralizării hidroxidului va fi $n_1 - n_2 = n$ ml, iar pentru titrarea carbonatului pînă la acid carbonic va fi $2n_2$. 1 ml HCl $10^{-1}n$ din cei $(n_1 - n_2)$ ml corespunde la 3,9997 mg NaOH şi 1 ml HCl $10^{-1}n$ din cei $2n_2$ ml corespunde la 5,2994 mg Na_2CO_3.

Dacă proporţia de carbonat este mare, atunci metoda descrisă nu este exactă pentru dozarea hidroxidului şi de aceea se lucrează în modul următor [62]: soluţiei de analizat i se adaugă un exces dintr-o soluţie de $BaCl_2$ 10% şi se aduce la fierbere, după care se răceşte sau se lasă să stea 10 min. Va precipita carbonatul sub formă de carbonat de bariu, iar hidroxidul rămas se titrează foarte încet cu soluţia de HCl în prezenţă de fenolftaleină (n_1 ml). Nu se poate folosi metiloranj, deoarece sub pH = 7 s-ar descompune şi carbonatul de bariu.

Clorura de bariu se adaugă în exces pentru a micşora solubilitatea carbonatului de bariu, care proaspăt precipitat este mai solubil şi mai ales este sensibil hidrolizat, Pe o altă probă se dozează alcalinitatea totală în prezenţă de metiloranj (n_2 ml), după fierberea soluţiei pentru îndepărtarea bioxidului de carbon (*v.* determinarea carbonatului pînă la acid carbonic).

Pentru neutralizarea hidroxidului s-au folosit n_1 ml soluţie de HCl iar pentru titrarea carbonatului s-au folosit $(n_2 - n_1)$ml HCl.

Ambele metode nu sînt prea exacte, rezultatele sînt de obicei mai mici. Probabil, se formează carbonat bazic de bariu şi totodată are loc o adsorb-

Scanned with OKEN Scanner

ţie a ionilor OH^- pe precipitatul de $BaCO_3$. La toate acestea se adaugă şi posibilitatea reacţiei dintre HCl şi $BaCO_3$, oricît de încet s-ar titra.

– *Determinarea fosfatului secundar alcalin.* Se titrează cu HCl la rece pînă la fosfat primar, în prezenţă de albastru de bromcrezol (de la albastru la verde) şi folosind o soluţie de comparaţie de fosfat primar de sodiu sau de potasiu.

Analiza unui amestec de fosfat primar şi secundar. Pe o probă se determină fosfatul primar cu NaOH în prezenţa fenoftaleinei la roz, în soluţie semisaturată de NaCl, sau mai bine în prezenţa timolftaleinei (n_1 ml). Pe aceeaşi probă se titrează cu HCl, în prezenţă de albastru de bromcrezol, tot fosfatul secundar, adică atît cel preexistent în analiză cît şi cel format la titrarea fosfatului primar cu NaOH, folosindu-se o soluţie de comparaţie de fosfat primar alcalin (n_2 ml.)

Pentru titrarea fosfatului primar s-au folosit n_1 ml soluţie NaOH, iar pentru titrarea fosfatului secundar s-au folosit $(n_2F_{HCl} - n_1F_{NaOH})$ ml soluţie de HCl.

Determinarea durităţii apei. Prin duritatea apei se înţelege totalitatea sărurilor alcalino-pămîntoase care se găsesc în apă şi se exprimă prin grade de duritate. Un grad de duritate corespunde la 10 mg CaO la 1 l apă (grade germane) sau 10 mg $CaCO_3$ la 1 l apă (grade franceze).

Duritatea temporară o constituie bicarbonaţii alcalino-pămîntoşi, care la fierbere trec în carbonaţi:

$$Ca(HCO_3)_2 = CaCO_3 + CO_2 + H_2O.$$

Celelalte săruri solubile alcalino-pămîntoase (cloruri, sulfaţi, azotaţi) constituie ceea ce se numeşte *duritatea permanentă.*

Totalitatea sărurilor alcalino-pămîntoase constituie deci *duritatea totală* a unei ape (suma durităţii temporare şi a durităţii permanente).

1) *Determinarea durităţii temporare.* Duritatea temporară se determină prin titrare cu o soluţie de HCl în prezenţa metiloranjului pînă la portocaliu. Se fierbe 2—3 min, se răceşte şi în cazul cînd culoarea a revenit la galben, se continuă titrarea cu HCl pînă la portocaliu. Se lucrează cu 100 ml apă.

1 ml HCl $10^{-1}n$ corespunde la 2,804 mg CaO şi la 5,004 mg $CaCO_3$.

2) *Determinarea durităţii totale.* Principiul metodei constă în precipitarea ionilor de calciu şi de magneziu cu ajutorul unei soluţii 10^{-1} n de $NaOH+Na_2CO_3$, care se adaugă în exces, şi retitrarea excesului cu HCl.

Soluţia 10^{-1} n de $NaOH+Na_2CO_3$, aşa-numita leşie, conţine

$$\frac{3}{4} \cdot \frac{10^{-1}}{2} Na_2CO_3 = \frac{3}{4} \cdot 0{,}1 \cdot \frac{106}{2} = 4 \text{ g } Na_2CO_3 \text{ (anhidru) la un litru şi}$$

$$\frac{1}{4} \cdot 10^{-1} NaOH = \frac{1}{4} \cdot 0{,}1 \cdot 40 = 1 \text{ g NaOH la un litru.}$$

Titrul leşiei se exprimă în mg CaO sau mg $CaCO_3$ şi se stabileşte cu HCl în prezenţa metiloranjului pînă la portocaliu, după care se fierbe 2—3 min şi, dacă la răcire culoarea revine la galben, se continuă titrarea pînă la portocaliu.

Scanned with OKEN Scanner

Dacă, de exemplu, pentru 20 ml leşie s-au consumat n ml HCl 10^{-1} n, cu factorul F, atunci titrul leşiei exprimat în mg CaO va fi:

$$T_{mgCaO} = \frac{n \cdot F \cdot 2{,}804}{20} \text{ sau } T_{mgCaO} = \frac{n \cdot F \cdot 5{,}004}{20}.$$

Pentru determinarea durităţii totale se procedează în modul următor: volumului de 100 ml apă în care s-a determinat duritatea temporară, şi din care s-a eliminat CO_2 prin fierbere, i se adaugă un exces din soluţia de carbonat şi hidroxid, se încălzeşte la 70—80 °C, timp de 4—5 min, apoi după răcire se trece cantitativ într-un balon cotat şi se aduce cu apă distilată la semn. Se filtrează printr-un filtru uscat, într-un vas uscat, înlăturîndu-se primii 5—10 ml. Din filtrat se ia o cotă-parte şi se titrează excesul de leşie exact în aceleaşi condiţii ca şi la stabilirea titrului.

Dacă, de exemplu s-au folosit 25 ml leşie care are T = 2,25 mg CaO, pentru 100 ml apă, într-un bolon cotat de 200 ml, şi s-au luat 50 ml pentru retitrarea excesului de leşie, pentru care s-au folosit 3,4 ml HCl 10^{-1} n, F = 0,986, atunci calculul durităţii totale se efectuează în modul următor.

Cei 25 ml leşie corespund la 25 · 2,25 = 56,25 mg CaO. Leşia din cei 50 ml filtrat corespunde la 3,4 · 0,986 · 2,804 = 9,4 mg CaO şi deci la 200 ml sînt 9,4 · 4 = 37,6 mg CaO corespunzător excesului de leşie. Duritatea totală va fi prin urmare: 56,25 — 37,6 = 18,7° germane.

Duritatea permanentă se obţine dacă din duritatea totală se scade duritatea temporară.

Excesul de leşie se retitrează cu HCl exact în aceleaşi condiţii în care s-a stabilit şi titrul soluţiei de NaOH şi Na_2CO_3 (leşie).

Hidroxidul de sodiu serveşte mai ales pentru precipitarea magneziului, iar carbonatul de sodiu mai ales pentru precipitarea calciului.

Determinarea sărurilor alcaline şi alcalino-pămîntoase ale acizilor organici. Dacă acidul organic este suficient de slab, atunci sarea sa alcalină sau alcalino-pămîntoasă se poate titra direct cu HCl în condiţiile arătate în tabela 62 şi 67. Dacă acidul organic este prea tare, atunci se va doza alcalinitatea totală a cenuşii. În acest scop se va incinera şi apoi calcina o porţiune din sare într-un creuzet de platină, după care se adaugă apă şi se filtrează conţinutul printr-un filtru cantitativ. Dacă rămîne puţin cărbune, filtrul împreună cu acest rest de cărbune se incinerează şi se va calcina, după care se reia cu apă şi filtratul se adaugă la primul filtrat. În soluţi aastfel obţinută se determină alcalinitatea totală prin titrare cu HCl în prezenţa metiloranjului pînă la portocaliu. Se fierbe 2—3 min. şi, dacă după răcire culoarea revine la galben, se continuă titrarea pînă la portocaliu.

Deoarece mulţi acizi organici sînt solubili într-o serie de dizolvanţi nemiscibili cu apa ca benzenul, cloroformul, eterul etc., se vor extrage cu dizolvantul potrivit din soluţia sării acidulate în prealabil cu H_2SO_4, cînd de pe urma reacţiei de deplasare acidul se pune în libertate. Se vor face 2—3 extracţii, apoi dizolvantul se va evapora, iar acidul rezultat se va cîntări, sau se va titra cu NaOH, fie direct dacă este solubil în apă, fie

cu exces de NaOH care se va titra cu HCl în prezenţa unui indicator care-şi schimbă culoarea la *p*H-ul de hidroliză al sării alcaline, dacă acidul este greu solubil în apă (a se vedea consideraţiile de la neutralizarea acizilor slabi cu baze tari).

BIBLIOGRAFIE

1. Landolt-Börnstein, Physikalisch-chemische Tabellen, Eg. IIIC, Springer-Verlag, Berlin, 1936, p. 2829.
2. I. M. Kolthoff şi S. Bruckenstein, În Treatise on Analytical Chemistry (editori I. M. Kolthoff şi Ph. J. Elving), Interscience Publ., New York, 1959, p. 484.
3. J. Cueilleron şi M. Charret, Compt. rend., *242*, 521 (1956).
4. G. Jander şi H. Surawski, Z. Elektrochem., *65*, 527 (1961).
5. E. Romberg şi K. Cruse, Z. Elektrochem., *63*, 404 (1959).
6. E. Abel, E. Bratu şi O. Redlich, Z. phys. Chem., *173* (A), 353 (1935).
7. H. P. Cady şi H. M. Elsey, J. Chem. Educ., *5*, 1425 (1928).
8. J. N. Brönsted, Rec. Trav.chim., *42*, 718 (1923); J. phys. Chem., *30*, 777 (1926); Ber. dtsch. chem. Ges., *61*, 2049 (1928).
9. T. M. Lowry, J. Chem. Soc., *123*, 822 (1923), Trans Faraday Soc., *20*, 13 (1924).
10. G. N. Lewis, *Valence and the Structure of Atoms and Molecules*, Chemical Catalog Co., New York, 1923, p. 138.
11. M. I. Usanovici, Zhur. obshchei Khim., *9*, 182 (1939).
12. A. K. Babko şi M. V. Kortum, Zhur. neorg. Khim., *24*, 597 (1954).
13. A. V. Ablov, N. M. Samus şi O. A. Bologa, Zhur. neorg. Khim., *8*, 860 (1963).
14. A. V. Ablov, V. V. Garbalau şi B. T. Oloi, Zhur. neorg. Khim., *15*, 3114 (1970).
15. D. M. Palade, A. V. Ablov şi V. N. Zubarev, Zhur. neorg. Khim., *14*, 445 (1969).
16. G. Jander şi K. Wickert, Z. phys. Chem., *178*, 57 (1937).
17. S. P. L. Sörensen, Biochem. Z., *21*, 131, 231 (1909); *22*, 359 (1909).
18. W. Ostwald, *Wissenschaftliche Grundlagen der analystischen Chemie*, Engelman-Verlag, Leipzig, 1894, p. 103.
19. A. Hantzsch, Ber. dtsch. chem. Ges., *40*, 3017 (1907); *41*, 1187 (1908).
20. I. M. Kolthoff, *Der Gebrauch von Farbindikatoren*, Springer-Verlag, Berlin, 1926, p. 257.
21. G. Jander, *Neuere massanalytische Methoden*. F. Enke-Verlag, Stuttgart, 1956, p. 9.
22. I. M. Kolthoff şi V. A. Stenger, *Obemnyi Analiz*, I. G. N.-Techn. Izd. Moskva, 1950, p. 120.
23. I. M. Kolthoff, *Die Massanalyse*, II Bd., Springer-Verlag, Berlin, 1928, p. 64.
24. I. M. Kolthoff, Pharm. Weeckblad, *66*, 67 (1929).
25. E. Bogen, J. Amer. Med. Assoc., *89*, 199 (1927), după I. M. Kolthoff, *Säure-Basen Indicatoren*, Springer-Verlag, Berlin, 1932, p. 176.
26. W. E. Miller, Analyt. Chem., *29*, 1891 (1957), *30*, 1462 (1958).
27. I. M. Kolthoff, *Säure-Basen Indicatoren*, Springer-Verlag, Berlin, 1932, p. 201.

28. I. M. Kolthoff, *Der Gebrauch von Farbindicatoren*, Springer-Verlag, Berlin, 1926, p. 188.
29. L. Michaelis, şi M. Mizutani, Biochem. Z., *147*, 7(1924), după I. M. Kolthoff, *Säure-Basen Indicatoren*, Springer-Verlag, Berlin, 1932, p. 366.
30. G. A. Koblianski, Zhur. obshchei Khim., *10*, 1247 (1940).
31. I. M. Kolthoff, *Der Gebrauch von Farbindicatoren*, Springer-Verlag, Berlin, 1926, p. 99, 100.
32. I. M. Kolthoff. *Säure-Basen Indicatoren*. Springer-Verlag, Berlin, 1932, p. 362.
33. R. A. Chalmers, şi F. S. Miller, Analyst, *96*, 97 (1971).
34. G. Jander, (Hgb.) *Neuere massanalytische Methoden* Enke-Verlag, Stuttgart, 1956, p. 15.
35. C. Naegeli, Kolloid Beihefte, *21*, 306 (1925).
36. I. M. Korenman, S. R. Iheyanova şi G. M. Zimina, Zhur, analit. Khim., *22*, 1305, (1967).
37. C. Naegeli şi A. Tiabji, Helv. Chim, Acta, *15*, 403 (1932).
38. S. P. L. Sörensen, Biochem, Z., *21*, 131 (1909), după I. M. Kolthoff, *Der Gebrauch von Farbindicatoren*, III, Aufl., Springer-Verlag, Berlin, 1926, p. 145.
39. T. C. McIlwaine, J. Biol. Chem., *49*, 183 (1971), după I. M. Kolthoff, *Säure-Basen Indicatoren*, Springer-Verlag, Berlin, 1932, p. 259.
40. W. M. Clark şi H. A. Lubs, J. Biol. Chem., *25*, 479 (1916) (C. 1917, I, 941)
41. H. T. S. Britton şi R. A. Robinson, J. Chem. Soc. London, 1931, p. 1456.
42. T. Tinsley, T. G. Tayler şi J. H. Moore, Analyst. *76*, 300 (1951).
43. E. Schulek şi A. Endroi- Havas, Z. analyt. Chem., *175*, 241 (1960).
44. E. Bishop, Analyt. Chim. Acta, *20*, 315 (1959).
45. I. M. Kolthoff, Pharm. Weekblad, *58*, 1463 (1921).
46. F. Sadek şi C. N. Reilley, Analyt. Chem., *31*, 494 (1959).
47. E. Thilo, A. Sontag şi K. Rattay, Z. anorg. Chem., *283*, 365 (1956).
48. W. Leithe, Z. analyt. Chem., *189*, 396 (1962).
49. R. T. Thomson, J. Soc. Chem. Ind., *12*, 432 (1893).
50. R. Belcher, G. W. Tully şi G. Svehla, Analyt. Chim. Acta 50(2), 261 (1970).
51. C. Liteanu şi E. Moţiu, Studii şi Cercetări Chim. Fil. Cluj, *7*, 243 (1957).
52. S. P. L. Sörensen, Biochem. Z., *7*, 45 (1907).
53. D. Köszegi, Z. analyt. Chem., *129*, 218 (1949).
54. C. Liteanu şi M. Mioşcu, Stud. Univ. Babeş-Bolyai, Chem., *5* (2), 115 (1960).
55. C. Liteanu şi M. Mioşcu, Stud. Univ. Babeş-Bolyai, Chem., *6* (2), 73 (1961).
56. S. Lövgren, Z. analyt. Chem., *64*, 457 (1924).
57. F. W. Foreman, Biochem. J., *14*, 451 (1920).
58. H. König, Z. analyt. Chem., *196*, 401 (1963).
59. F. L. Hahn, Z. analyt. Chem., *160*, 259 (1958).
60. N. Schoorl, Pharm. Weekblad, *43*, 1155 (1906).
61. R. B. Warder, Chem. News., *43*, 228 (1881).
62. Cl. Winkler, după I. M. Kolthoff, Die Massanalyse, I Bd., Springer Verlag, Berlin, 1928, p. 114.

Scanned with OKEN Scanner

3

VOLUMETRIA PRIN REACȚII DE OXIDO-REDUCERE (REDOX)

I. GENERALITĂȚI

a. Reacții de oxido-reducere (reacții cu schimb de electroni)

Reacțiile de oxido-reducere sau redox, cum se mai numesc, sînt extrem de numeroase și de aceea pot constitui pentru chimistul analist o sursă importantă pentru metode de analiză.

Pentru ca o reacție redox, ca de altfel orice reacție, să poată fi utilizată în vederea unei titrări, ea trebuie să întrunească anumite condiții: 1) să fie practic totală și (în funcție de eroarea admisibilă) să se efectueze într-un timp scurt și 2) să se poată sesiza ușor sfîrșitul, respectiv punctul de echivalență. Pentru a cunoaște bine factorii care pot avea o influență asupra echilibrului reacțiilor redox, ca și asupra posibilităților de a sesiza punctul de echivalență, este necesar să se expună unele considerații teoretice asupra acestor reacții.

Un caz oarecum particular de reacții redox îl reprezintă reacțiile de oxidare sau de reducere electrolitică, care raportate la condițiile de lucru pot fi socotite ireversibile. În cazul cu totul general:

$$A^{m+} - ne = A^{(m+n)+}_{\text{(oxidare anodică)}} \qquad (1)$$

și

$$B^{p+} + ne = B^{(p-n)+}, \text{ sau } B^{p+} + pe = B \qquad (2)$$

(reducere catodică).

În aceste cazuri, la reacția redox participă de asemenea două sisteme, și anume sistemul care se găsește în vasul de reacție și „sistemul" care furnizează sau primește electroni, adică sursa de curent.

Viteza acestor reacții poate fi hotărîtă de către analist, și anume, debitul de electroni poate fi reglat. Se știe că prin trecerea unui faraday se reduce sau se oxidează un echivalent-gram de element sau de substanță. Un faraday = 96 487 coulombi și cum 1 coulomb = 1 amper-secundă, rezultă că un amper-oră = 3 600 coulombi și deci un faraday = 26,8 amperi-oră = = 26,8 · 60 = 1 608 amperi-minut. Deci pentru un echivalent-gram sînt necesari 1 608 amperi-minut.

În concluzie dacă, printr-un mijloc oarecare se sesizează punctul de echivalență în reacțiile (1) sau (2), de exemplu prin creșterea bruscă a potențialului, și dacă se cunoaște cantitatea, respectiv „volumul" de reactiv e, adică numărul de electroni, se poate calcula cantitatea de substanță A^{m+}, respectiv B^{p+}. De fapt, aceasta este o titrare cu electroni, în condiții speciale.

Scanned with OKEN Scanner

Problema aceasta a titrării cu o „soluție de electroni" se poate spune că s-a impus în ultima vreme și de aceea coulombul a fost propus drept etalon în chimia analitică [1].

b. Potențial redox

Un ion capabil să fie redus sau oxidat, dacă se află într-o soluție, prezintă tendința de a se reduce, respectiv de a se oxida. Considerîndu-se o soluție care conține o sare feroasă alături de o sare ferică și în care este introdus un electrod inert de aur, paladiu sau platină (un electrod se numește inert dacă nu este atacat de soluție), ionii Fe^{2+} vor avea tendința de a trece în ioni Fe^{3+} cedînd un electron electrodului, iar ionii Fe^{3+} au tendința de a trece în ioni Fe^{2+} luînd un electron de la electrodul inert. După cum intensitatea primului fenomen este mai mare sau mai mică decît intensitatea celui de-al doilea fenomen posibil, electrodul inert se va încărca față de soluție cu electricitate negativă sau pozitivă. Între electrod și soluție se stabilește o diferență de potențial. Se poate demonstra că valoarea acestei diferențe de potențial pentru un asemenea proces (reversibil) redat de reacția: $ox + ne \rightleftharpoons red$ (sistem redox reversibil), este dată de formula:

$$E = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[ox]}{[red]} \qquad \text{(III.1)}$$

Pentru sistemul redox $Fe^{3+} + e \rightleftharpoons Fe^{2+}$ potențialul redox E al electrodului inert, cufundat în soluția acestui sistem va fi:

$$E = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]},$$

în care:

E_0 este o constantă care caracterizează din punct de vedere chimic sistemul redox;
R — constanta gazelor;
T — temperatura absolută;
n — numărul electronilor care participă la reacție;
F — un faraday (96 487 coulombi);
ln — logaritmul natural (baza e).

Pentru $t = 20°C$, deci $T = 293{,}16°K$, și trecînd la logaritmii zecimali, expresia potențialului ia următoarea formă:

$$E = E_0 + \frac{0{,}058}{n} \lg \frac{[ox]}{[red]}. \qquad \text{(III.1')}$$

Pentru sistemele redox practic ireversibile, $ox + ne \rightarrow red$, la care numai forma oxidată participă la reacție cu viteză măsurabilă, expresia potențialului va fi de forma:

$$E = E_0 + \frac{0{,}058}{n} \lg [\text{oxidant}]. \qquad \text{(III.2)}$$

Pentru sistemele redox la ale căror transformări participă şi ioni de hidrogen, în expresia potenţialului intră şi concentraţia acestora. Astfel pentru sistemul: $MnO_4^- + 5e + 8H^+ \rightleftharpoons Mn^{2+} + 4H_2O$ avem:

$$E = E_0 + \frac{0{,}058}{5} \lg \frac{[MnO_4^-]}{[Mn^{2+}]} [H^+]^8$$

În cazul general al unui sistem redox de această natură:

$$ox + ne + qH^+ \rightleftharpoons red + \frac{q}{2} H_2O,$$

se poate scrie:

$$E = E_0 + \frac{0{,}058}{n} \lg \frac{[ox]}{[red]} [H^+]^q. \qquad (III.3)$$

Prin dezvoltarea acestei formule se obţine:

$$E = E_0 + \frac{0{,}058}{n} \cdot q \lg [H^+] + \frac{0{,}058}{n} \lg \frac{[ox]}{[red]}, \text{ adică:}$$

$$E = E_0 - \frac{0{,}058 \cdot q}{n} \cdot pH + \frac{0{,}058}{n} \lg \frac{[ox]}{[red]}. \qquad (III.3')$$

Dacă se ia $E_0 - \frac{0{,}058 \cdot q}{n} \cdot pH = E_0'$, atunci şi pentru aceste sisteme redox se obţine:

$$E = E_0' + \frac{0{,}058}{n} \lg \frac{[ox]}{[red]}. \qquad (III.3'')$$

Din formula $E_0' = E_0 - \frac{0{,}058 \cdot q}{n} \cdot pH$, se vede că potenţialul normal redox pentru aceste sisteme depinde mult de pH, în sensul că scade odată cu scăderea acidităţii soluţiei (p. 293).

Pentru sistemele redox practic ireversibile, $ox + ne \leftarrow red$ la care numai forma redusă participă la reacţie cu viteză măsurabilă, de exemplu sistemul $SO_3^{2-} + H_2O \rightarrow SO_4^{2-} + 2H^+ + 2e$ expresia potenţialului va fi de forma:

$$E = E_0 - \frac{0{,}058}{n} \lg [\text{reducător}], \qquad (III.4)$$

iar în cazul concret:

$$E = E_0 - \frac{0{,}058}{2} \lg [SO_3^{2-}].$$

Valoarea potenţialului redox se determină în raport cu un electrod etalon, care este electrodul normal de hidrogen. Potenţialul electrodului normal de hidrogen este potenţialul unui electrod de platină platinată, saturat cu hidrogen la presiunea de 1 at şi cufundat într-o soluţie normală de H^+

(de HCl). În mod convenţional, potenţialul acestui electrod se ia egal cu zero şi faţă de el se calculează valoarea potenţialului tuturor celorlalte sisteme. Dacă un sistem redox are potenţialul mai mare decît cel al electrodului normal de hidrogen, valoarea sa va fi pozitivă; invers, valoarea potenţialului va fi negativă.

c. Potenţial normal redox

Pentru cazul cînd în soluţie [oxidant] = [reducător], din expresia potenţialului reiese că $E = E_0$. E_0 se numeşte potenţial normal redox al sistemului considerat şi este egal cu potenţialul electrodului indicator cufundat în soluţia în care concentraţia formei oxidate este egală cu aceea a formei reduse.

Pentru sistemele redox ireversibile în care forma oxidată acţionează, E_0, deci potenţialul normal, va fi potenţialul electrodului inert cufundat în soluţia în care [oxidant] = 1.

Pentru sistemele redox ireversibile în care forma redusă acţionează, E_0, deci potenţialul normal va fi potenţialul electrodului inert cufundat în soluţia în care [reducător] = 1.

Se ştie însă din teoria electroliţilor că poziţia echilibrului pentru reacţiile care se petrec în soluţii nu este hotărîtă de către concentraţiile participanţilor, ci de către activităţile acestora, de către concentraţiile active.

În concluzie, pentru a putea calcula valoarea potenţialelor unui sistem va trebui să se ia în considerare activităţile oxidantului şi reducătorului, deci:

$$E = E_0 + \frac{0{,}058}{n} \lg \frac{f_{ox}\,[\text{oxidant}]}{f_{red}\,[\text{reducător}]}, \qquad \text{(III.5)}$$

în care f_{ox} şi f_{red} sînt coeficienţii de activitate ai oxidantului şi reducătorului în soluţia respectivă.

Luînd în considerare activităţile şi nu concentraţiile se defineşte potenţialul normal al unui sistem, ca fiind potenţialul electrodului inert, cufundat într-o soluţie a sistemului redox considerat, la o tărie ionică nulă şi în care există de la început [oxidant] = [reducător]

În soluţia cu tăria ionică nulă, deci în care:

$$J = 0 = \frac{1}{2} \Sigma c z^2,$$

$c = 0$ şi deci $f = 1$, deoarece:

$$-\lg f_i = A z_i^2 \sqrt{J} = 0,$$

astfel încît $f = 1$.

S-au efectuat puține determinări de potențiale normale, E_0, care să corespundă definiției riguroase de mai sus, și de aceea în tabele sînt date așa-numitele potențiale normale aparente ale diferitelor sisteme.

d. Potențial normal aparent redox

Într-o soluție care conține sarea MX_m și MX_p, în care $m > p$, astfel încît $m - p = n$, expresia potențialului redox va fi următoarea:

$$E = E_0 + \frac{0{,}058}{n} \lg \frac{a_{M^{m+}}}{a_{M^{p+}}}. \qquad \text{(III.6)}$$

Notînd cu $C_{M^{m+}}$ și $C_{M^{p+}}$ concentrațiile moleculare ale celor două săruri în soluție, este evident că pentru concentrațiile ionice se obține:

$$[M^{m+}] = \alpha \cdot C_{M^{m+}} \text{ și } [M^{p+}] = \beta \cdot C_{M^{p+}}$$

în care α și β sînt gradele de disociație ale celor două săruri.

Mai departe se poate scrie că:

$$a_{M^{m+}} = f_{M^{m+}} [M^{m+}]$$

și

$$a_{M^{p+}} = f_{M^{p+}} [M^{p+}].$$

Înlocuind în expresia potențialului se obține:

$$E = E_0 + \frac{0{,}058}{n} \lg \frac{\alpha \cdot C_{M^{m+}} \cdot f_{M^{m+}}}{\beta \cdot C_{M^{p+}} \cdot f_{M^{p+}}} \qquad \text{(III.6')}$$

sau

$$E = E_0 + \frac{0{,}058}{n} \lg \frac{\alpha \cdot f_{M^{m+}}}{\beta \cdot f_{M^{p+}}} + \frac{0{,}058}{n} \lg \frac{C_{M^{m+}}}{C_{M^{p+}}}.$$

Notînd:

$$E_0' = E_0 + \frac{0{,}058}{n} \lg \frac{\alpha \cdot f_{M^{m+}}}{\beta \cdot f_{M^{p+}}} \qquad \text{(III.7)}$$

și înlocuind, se obține:

$$E = E_0' + \frac{0{,}058}{n} \lg \frac{C_{M^{m+}}}{C_{M^{p+}}}. \qquad \text{(III.8)}$$

Pentru $C_{M^{m+}} = C_{M^{p+}}$, $E = E_0' =$ potențialul normal aparent al sistemului $M^{m+} + ne \rightleftharpoons M^{p+}$. Se definește deci potențialul normal aparent ca fiind potențialul electrodului indicator, cufundat în soluția în care concentrația moleculară a formei oxidate este egală cu aceea a formei reduse.

Valoarea potențialului normal aparent este în funcție de condițiile de lucru, ca: temperatura, gradul de aciditate al soluției (*p*H-ul), prezența altor electroliți etc., precum și în funcție de concentrațiile efective, deoarece în toate aceste cazuri se modifică și gradul de disociație (dacă electrolitul nu este total disociat), precum și tăria ionică, respectiv coeficientul de activitate, pentru forma oxidată și forma redusă.

De exemplu, pentru sistemul:

$$Cr_2O_7^{2-} + 6e + 14H^+ \rightleftharpoons 2Cr^{3+} + 7H_2O,$$

$E_0' = 1{,}27$ V, în soluție 10^{-1} *n* de HNO_3 și pentru o concentrație a bicromatului de 10^{-1} *n*; $E_0' = 1{,}07$ V, în soluție 1 *n* H_2SO_4 și $E_0' = 1{,}10$ V în soluție 6 *m* H_2SO_4; $E_0' = 0{,}99$ V în soluție 1 *m* HCl și $E_0' = 1{,}15$ V în soluție 4 *m* HCl.

Pentru sistemul $Sn^{4+} + 2e \rightleftharpoons Sn^{2+}$, $E_0' = 0{,}15$ V, în soluție 1*n* HCl; $E_0' = 0{,}07$ V, în soluție $10^{-1}n$ HCl; $E_0' = 0{,}40$ V, în soluție 9*n* H_2SO_4.

Cunoașterea valorii potențialului normal aparent în condițiile de lucru este foarte importantă, deoarece este evident că puterea de oxidare sau de reducere trebuie luată nu față de unele condiții teoretice, ci față de condițiile experimentale în care se lucrează.

Potențialul normal pentru tăria ionică nulă a soluției este determinat numai pentru foarte puține sisteme redox și de aceea în viitor se va nota potențialul normal aparent al diferitelor sisteme nu cu E_0', ci cu E_0, specificîndu-se acolo unde este posibil și condițiile de aciditate sau de concentrație.

e. Soluții tampon redox

O soluție tampon redox este aceea care poate reacționa atît cu oxidanții cît și cu reducătorii și se opune la variațiile mari ale potențialului, odată cu adaosul acestora.

O asemenea soluție trebuie să conțină atît un reducător care să furnizeze electroni oxidantului care se adaugă cît și un oxidant care să poată primi electroni de la reducătorul ce se adaugă. Toate soluțiile sistemelor redox reversibile sînt soluții tampon redox. Astfel, soluția care conține ioni de Fe^{2+} și Fe^{3+}, sau Sn^{2+} și Sn^{4+} sau Cu^+ și Cu^{2+} etc., sînt soluții tampon redox, deoarece pot reacționa atît cu oxidanții cît și cu reducătorii.

Puterea de tamponare redox a unei soluții se poate exprima ca în cazul soluțiilor acido-bazice prin *indicele de tamponare*, care se exprimă prin raportul dintre adaosul de oxidant sau reducător *B*, exprimat în echivalenți la un litru, și variația corespunzătoare a potențialului:

$$\rho = \frac{dB}{dE} \simeq \frac{\Delta B}{\Delta E} \qquad \text{(III.9)}$$

Se presupune o soluţie de sare ferică şi sare feroasă, de concentraţii egale de exemplu 10^{-1} *m*. Potenţialul acestei soluţii va fi:

$$E = E_0' + 0{,}058 \lg \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]} = 0{,}78 \text{ V},$$

deoarece $E_0' = 0{,}78$ V (în H_2SO_4 *n*). Dacă în această soluţie se adaugă o soluţie 10^{-1} *n* de $KMnO_4$, astfel încît concentraţia sării feroase să scadă cu 10%, atunci $[Fe^{2+}] = 8{,}18 \cdot 10^{-2}$ şi $[Fe^{3+}] = 10^{-1}$ şi deci

$$E = 0{,}78 + 0{,}058 \lg \frac{10^{-1}}{8{,}18 \cdot 10^{-2}} = 0{,}785 \text{ V}.$$

Dacă se adaugă un reducător, de exemplu o soluţie 10^{-1} *n* de $SnCl_2$, astfel încît concentraţia sării ferice să scadă cu 10%, atunci $[Fe^{2+}] = 10^{-1}$ şi $[Fe^{3+}] = 8{,}18 \cdot 10^{-2}$ şi

$$E = 0{,}78 + 0{,}058 \lg \frac{8{,}18 \cdot 10^{-2}}{10^{-1}} = 0{,}775 \text{ V}.$$

Prin urmare, pentru o variaţie a concentraţiilor celor două forme oxidată şi redusă de 20%, potenţialul a variat numai cu 0,01 V.

Puterea tamponului redox este maximă pentru concentraţii egale ale celor două forme, ceea ce se poate demonstra uşor.

f. Amfoliţi redox

Se spune despre o substanţă că este amfolit redox, atunci cînd poate atît să primească cît şi să cedeze electroni, adică atunci cînd poate funcţiona atît ca oxidant cît şi ca reducător.

Comportarea unui amfolit redox se poate reprezenta prin următoarea reacţie generală:

$$A^{(m+p)+} + pe \rightleftharpoons A^{m+} \rightleftharpoons A^{(m-n)+} - ne.$$

Un amfolit redox poate funcţiona, după condiţiile în care se găseşte, în modul caracteristic a două sisteme redox, fiecare cu un anumit potenţial normal. Se dau ca exemplu cîteva sisteme redox corespunzătoare unor amfoliţi:

$$V^{4+} - e \rightleftharpoons V^{5+},$$

respectiv:

$$VO^{2+} - e + H_2O \rightleftharpoons VO_2^+ + 2H^+; \qquad E_0' = 1{,}30 \text{ V},$$

în soluţie 8*n* de H_2SO_4, sau:

$$V^{4+} + e \rightleftharpoons V^{3+},$$

respectiv:

$$VO^{2+} + e + 2H^+ \rightleftharpoons V^{3+} + H_2O\,;\ E_0' = 0{,}36\ V$$

în soluție n de H_2SO_4.

Unii amfoliți pot reacționa reversibil ca reducători și ireversibil ca oxidanți,ca de exemplu sărurile tuturor metalelor care pot avea și o treaptă superioară de oxidare.

Astfel:

$$M^{(m+n)+} + ne \rightleftharpoons M^{m+} \rightarrow M - me$$

$$Fe^{2+} + 2e \rightleftharpoons Fe\,;\ E_0' = -0{,}44\ V \text{ în mediu acid și}$$

$$Fe^{2+} - e \rightleftharpoons Fe^{3+}\,;\ E_0' = 0{,}78\ V \text{ în soluție de } H_2SO_4\ 10^{-1}\ n.$$

Comportarea amfoliților care nu ajung pînă la forma elementară a elementului constituie o problemă importantă din punct de vedere analitic, deoarece dozarea unor elemente se bazează tocmai pe această comportare a lor.

g. Stabilitatea sistemelor redox în apă

Din expresia potențialului redox a unui sistem (III. 1'):

$$E = E_0 + \frac{0{,}058}{n} \lg \frac{[\text{oxidant}]}{[\text{reducător}]},$$

rezultă că pentru cazul unui oxidant pur, deci pentru [reducător] = 0, $E = +\infty$ V, deoarece:

$$E = E_0 + \frac{0{,}058}{n} \lg \frac{[\text{oxidant}]}{0} = E_0 + \frac{0{,}058}{n} \lg \infty = +\infty\ V,$$

Pentru o soluție de reducător pur, deci pentru [oxidant] = 0, $E = -\infty$ V deoarece:

$$E = E_0 + \frac{0{,}058}{n} \lg \frac{0}{[\text{reducător}]} = E_0 + \frac{0{,}058}{n} \lg \frac{1}{\frac{[\text{reducător}]}{0}} =$$

$$= E_0 + \frac{0{,}058}{n} \lg \frac{1}{\infty} = E_0 - \lg \infty = -\infty\ V.$$

Sînt în mod evident cazuri imposibile în realitate, deoarece în soluții, cînd potențialul crește sau scade sub o anumită valoare, ia naștere o reacție redox între sistemul respectiv și apă, de forma:

$$A^{m+} + nH_2O = A^{(m-2n)+} + \frac{n}{2} O_2 + 2nH^+,$$

Scanned with OKEN Scanner

respectiv:

$$B^{p+} + nH_2O = B^{(p+n)+} + nOH^- + \frac{n}{2} H_2.$$

În primul caz, apa funcţionează ca reducător conform reacţiei:

$$2H_2O - 4e = O_2 + 4H^+,$$

sau

$$4OH^- - 4e = O_2 + 2H_2O,$$

sau

$$2O^{2-} - 4e = O_2.$$

În cel de-al doilea caz apa funcţionează ca oxidant, conform reacţiei:

$$2H^+ + 2e = H_2,$$

sau

$$2H_2O + 2e = H_2 + 2OH^-.$$

Într-o soluţie în care ar fi numai sare ferică, deci în care $[Fe^{2+}] = 0$ şi în care ar urma ca $E = +\infty$ V, apa va reduce ionul Fe^{3+} după reacţia:

$$4FeCl_3 + 2H_2O = 4FeCl_2 + 4HCl + O_2$$

şi astfel apare ionul Fe^{2+} pînă la o asemenea concentraţie, la care puterea oxidantă a sistemului ajunge să egaleze puterea de reducere a apei.

Într-o soluţie în care ar fi numai sare feroasă, potenţialul ar urma să aibă valoarea $-\infty$ V, şi de aceea apa intervine cu proprietăţile sale oxidante pînă cînd, din cauza apariţiei şi creşterii concentraţiei ionului Fe^{3+}, potenţialul redox al sistemului $Fe^{3+} + e \rightleftharpoons Fe^{2+}$ va egala potenţialul redox al apei. Într-o asemenea soluţie ar avea loc următoarea reacţie:

$$2FeCl_2 + 2H_2O = 2FeOHCl_2 + H_2.$$

Este deci cu neputinţă să existe în apă soluţii de oxidanţi puri sau de reducători puri, chiar în soluţiile foarte diluate.

Se ştie că oxidanţii foarte puternici descompun apa cu degajare de oxigen, de exemplu fluorul, după reacţia:

$$2F_2 + 2H_2O = 4HF + O_2.$$

De asemenea, reducătorii foarte puternici descompun apa cu degajare de hidrogen, de exemplu metalele alcaline:

$$2Na + 2H_2O = 2NaOH + H_2$$

sau un alt exemplu, în care cele expuse mai sus în legătură cu echilibrarea potenţialelor sistemului respectiv şi al apei se vede cît se poate de clar:

$$2Cr^{2+} + 2H_2O = 2CrOH^{2+} + H_2.$$

Scanned with OKEN Scanner

În soluţii acide apoase, sărurile cromoase reduc apa, cu degajare de hidrogen, pînă cînd concentraţia în sare de Cr^{3+} este suficientă, astfel încît potenţialul sistemului, adică:

$$E = E_0 + 0{,}058 \lg \frac{[Cr^{3+}]}{[Cr^{2+}]}.$$

va ajunge să egaleze potenţialul de oxidare al apei.

Din motivele arătate, nu există soluţii apoase de reducători puri, dacă proprietăţile chimice permit existenţa şi a formei oxidate cu care să se pună în echilibru cu viteză măsurabilă, deci nu există soluţii apoase pure de sare Fe^{2+}, de sare de Co^{2+}, de sare de Ni^{2+} etc.

De asemenea, nu există soluţii apoase de oxidanţi puri, dacă proprietăţile chimice permit existenţa formei reduse cu care să se pună în echilibru cu viteză măsurabilă, deci nu există soluţii apoase pure de sare Fe^{3+}, Co^{3+}, MnO_4^- etc. De aceea pe drept cuvînt, în soluţiile ionice se poate vorbi de sisteme redox, întrucît există ambele forme, adică atît forma redusă, cît şi aceea oxidată.

h. Echivalentul-gram în reacţiile redox

În reacţiile redox echivalentul-gram se defineşte ca fiind cantitatea de substanţă care primeşte sau pierde un electron-gram, adică $5{,}49 \cdot 10^{-4}$ g electroni.

Se consideră o reacţie redox, de exemplu:

$$MnO_4^- + 5e + 8H^+ \rightleftharpoons Mn^{2+} + 4H_2O.$$

Aşadar, o moleculă-gram de $KMnO_4$ adică $6{,}023 \cdot 10^{23}$ molecule vor reacţiona cu $5 \cdot 6{,}023 \cdot 10^{23}$ electroni. Deci, dacă o moleculă-gram de $KMnO_4$ reacţionează cu $5 \cdot 5{,}49 \cdot 10^{-4} = 5$ electroni-gram, cu un electron-gram va reacţiona a cincea parte, deci $\frac{KMnO_4}{5} = \frac{158{,}038}{5} = 31{,}607$ g.

Pentru reacţia: $Cr_2O_7^{2-} + 6e + 14H^+ \rightleftharpoons 2Cr^{3+} + 7H_2O$, echivalentul bicromatului va fi:

$$\frac{K_2Cr_2O_7}{6} = \frac{294{,}192}{6} = 49{,}032 \text{ g}.$$

Pentru reacţia $2Mn^{7+} + 3Mn^{2+} \rightleftharpoons 5Mn^{4+}$ ($2KMnO_4 + 3MnSO_4 + 7H_2O = 5H_2MnO_3 + K_2SO_4 + 2H_2SO_4$) care reprezintă două sisteme: $Mn^{7+} + 3e \rightleftharpoons Mn^{4+}$ şi $Mn^{2+} - 2e \rightleftharpoons Mn^{4+}$, echivalentul-gram al permanganatului va fi:

$$\frac{KMnO_4}{3} = \frac{158{,}038}{3} = 52{,}6793 \text{ g},$$

iar al sării manganoase va fi:

$$\frac{Mn^{2+}}{2} = \frac{54{,}938}{2} = 27{,}469 \text{ g}.$$

i. Modificarea potenţialului redox

Puterea oxidantă sau reducătoare a unui sistem depinde de doi factori, şi anume de:

— potenţialul normal, care este o caracteristică chimică a fiecărui sistem şi

— raportul concentraţiilor celor două forme, oxidată şi redusă, ale sistemului considerat.

Din expresia potenţialului:

$$E = E_0 + \frac{0{,}058}{n} \lg \frac{[\text{oxidant}]}{[\text{reducător}]},$$

se vede că pentru a evalua puterea oxidantă sau reducătoare a unui sistem, trebuie să se ia în considerare atît potenţialul normal cît şi raportul concentraţiilor celor două forme.

În general factorii care pot aduce o modificare a potenţialului redox sînt următorii: *a)* precipitarea; *b)* formarea de complecşi; *c)* variaţia *p*H-ului.

1. **Precipitarea** poate modifica potenţialul, deoarece odată cu precipitarea unuia dintre participanţii la reacţia redox concentraţia sa scade implicit. Dacă precipită forma oxidată, valoarea potenţialului va scădea, deoarece scade şi [oxidant], iar dacă precipită forma redusă, potenţialul creşte deoarece [reducător] scade.

Aşa, de exemplu, se explică de ce în mediu slab alcalin, ionul Mn^{2+}, sub formă de $Mn(OH)_2$ solubil, trece în acid manganos greu solubil în cantităţi care depind numai de cantitatea de oxigen ca oxidant. Are loc următoarea reacţie:

$$2Mn(OH)_2 + O_2 = 2H_2MnO_3.$$

Deoarece acidul manganos este greu solubil în aceste condiţii de alcalinitate (*p*H-ul neutru sau alcalin), concentraţia în H_2MnO_3 nu poate trece peste o anumită limită, astfel încît potenţialul de oxidare al sistemului:

$$Mn^{2+} - 2e + 3H_2O \rightleftharpoons H_2MnO_3 + 4H^+$$

este mereu sub valoarea potenţialului de oxidare al apei.

Din acelaşi motiv, sărurile feroase sînt mai stabile faţă de oxigen în soluţie puternic acidă, decît în soluţie slab acidă.

În soluţia slab acidă a unei sări feroase, *p*H $\approx 4{,}0$, are loc reacţia:

$$4Fe^{2+} + O_2 + 2H_2O \rightleftharpoons 4FeOH^{2+}$$

şi cum la acest *p*H sarea ferică va precipita din cauza hidrolizei după reacţia:

$$FeOH^{2+} + 2H_2O \rightleftharpoons Fe(OH)_3 + 2H^+,$$

rezultă că în soluție, concentrația ionului Fe^{3+} nu poate crește pînă la valoarea la care potențialul de oxidare al sistemului:

$$Fe^{3+} + e \rightleftharpoons Fe^{2+},\ E = E_0 + 0{,}058\ \lg \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]},$$

să-l egaleze pe acela al oxigenului și în consecință, în aceste condiții de aciditate (*p*H slab acid, neutru sau alcalin), sărurile feroase se oxidează ușor la săruri ferice.

Deoarece în urma reacției de hidroliză rezultă ioni H^+, oxidarea va avea loc pînă cînd, din cauza reacției:

$$2Fe(OH)_3 + 6HCl = 2FeCl_3 + 6H_2O$$

concentrația în ioni Fe^{3+} va fi suficient de mare pentru ca puterea de oxidare a sistemului $Fe^{3+} + e \rightleftharpoons Fe^{2+}$ să o egaleze pe aceea a oxigenului.

Să considerăm o soluție de sare feroasă și sare ferică, în care, adăugînd NaOH, precipită $Fe(OH)_2$ și $Fe(OH)_3$. Pentru a calcula $[Fe^{2+}]$ și $[Fe^{3+}]$ trebuie să cunoaștem solubilitatea ambelor precipitate. Se obține:

$$[Fe^{2+}] = \frac{S_{Fe(OH)_2}}{[OH^-]^2} \text{ și } [Fe^{3+}] = \frac{S_{Fe(OH)_3}}{[OH^-]_3},$$

încît potențialul redox va fi:

$$E = E_0 + 0{,}058\ \lg \frac{\frac{S_{Fe(OH)_3}}{[OH^-]^3}}{\frac{S_{Fe(OH)_2}}{[OH^-]_3}} = E_0 + 0{,}058\ \lg \frac{S_{Fe(OH)_3}}{S_{Fe(OH)_2}} \cdot \frac{1}{[OH^-]} =$$

$$= E_0 + 0{,}058\ \lg \frac{S_{Fe(OH)_3}}{S_{Fe(OH)_2}} + 0{,}058\ \lg \frac{1}{[OH^-]} = E_0' + 0{,}058\ pOH.$$

Deoarece $pH = 14 - pOH$ (la 22°C) prin înlocuire se obține:

$$E = E_0' + 0{,}812 - 0{,}058\ pH = E_0'' - 0{,}058\ pH.$$

Deoarece $S_{Fe(OH)_3} = 3{,}8 \cdot 10^{-38}$ și $S_{Fe(OH)_2} = 4{,}8 \cdot 10^{-16}$, se obține:

$$E_0' = 0{,}78 + 0{,}058\ \lg \frac{3{,}8 \cdot 10^{-38}}{4{,}8 \cdot 10^{-16}} = -0{,}50\ V, \text{ respectiv:}$$

$E_0'' = -0{,}50 + 0{,}812 = 0{,}31$ V, astfel încît la $pH = 13$ ($[NaOH] = 10^{-1}$) $E = 0{,}31 - 0{,}058 \times 13 = -0{,}44$ V și deci soluția de sare feroasă în mediu alcalin devine un reducător puternic, putînd reduce cu ușurință nitrații la amoniac, după reacția:

$$NO_3^- + 8Fe(OH)_2 + 6H_2O = NH_3 + 8Fe(OH)_3 + OH^-.$$

Pentru a releva și mai mult importanța precipitării în reacțiile redox, respectiv pentru poziția echilibrului în aceste reacții, se pleacă de la reacția de oxidare a iodurilor de către ionul cupric, după următoarea reacție:

$$2Cu^{2+} + 4I^- = 2CuI + I_2.$$

Cele două sisteme participante la reacţie sînt:

$Cu^{2} + e \rightleftharpoons Cu^{+}$, pentru care $E_0 = 0{,}17$ V, şi sistemul:

$3I^- - 2e \rightleftharpoons I_3^-$, pentru care $E_0 = 0{,}54$ V.

Reacţia de mai sus se foloseşte pentru determinarea sărurilor cuprice (se adaugă un mare exces de iodură alcalină, iar I_3^- este titrat cu $Na_2S_2O_3$).

Desigur sarea cuprică este impurificată cu sare cuproasă, încît dacă admitem $[Cu^{2+}] = 10^{-2}$ şi $[Cu^{+}] = 10^{-8}$ se obţine:

$$E = 0{,}17 + 0{,}058 \lg \frac{10^{-2}}{10^{-8}} = 0{,}40 \text{ V}.$$

Trebuie să admitem că şi iodura este impurificată cu iod, încît dacă, de exemplu $[I^-] = 10^{-1}$ şi $[I_2] = 10^{-8}$, se obţine:

$$E = 0{,}54 + 0{,}029 \lg \frac{10^{-8}}{(10^{-1})^2} = 0{,}37 \text{ V}.$$

Aşadar de la început potenţialul redox al soluţiei de iodură este mai mic decît al soluţiei de sare cuprică şi reacţia: $2Cu^{2+} + 4I^- = 2CuI + I_2$ se declanşează.

În soluţia de I^-, concentraţia de sare cuproasă formată chiar la început va fi:

$$[Cu^{+}] = \frac{S_{CuI}}{[I^-]} = \frac{1{,}1 \cdot 10^{-12}}{10^{-1}} = 1{,}1 \cdot 10^{-11}$$

(s-a considerat că $[I^-]$ nu s-a modificat; de fapt scade puţin în urma reacţiei cu Cu^{2+}).

Considerînd concentraţia de Cu^{2+} neschimbată, se obţine:

$$E = 0{,}17 + 0{,}058 \lg \frac{10^{-2}}{1{,}1 \cdot 10^{-11}} = 0{,}67 \text{ V},$$

încît imediat la începutul reacţiei sistemul $Cu^{2+} + e \rightleftharpoons Cu^{+}$ devine şi mai oxidant faţă de iodură şi reacţia continuă.

Pe măsură însă ce reacţia are loc, scade concentraţia în Cu^{2+} şi creşte concentraţia în I_2, încît la un moment dat potenţialele celor două sisteme redox se egalează şi reacţia se opreşte. Aşadar, reducerea ionului Cu^{2+} de către ionul I^- are loc practic cantitativ, deşi potenţialul normal al sistemului $Cu^{2+} + e \rightleftharpoons Cu^{+}$ este cu mult mai mic decît al sistemului $3I^- - 2e \rightleftharpoons I_3^-$. Cauza constă în creşterea potenţialului primului sistem, datorită concentraţiei extrem de scăzute a ionului Cu^{+}, angajat într-un precipitat.

2. **Formarea de complecşi.** Potenţialul aparent al unui sistem depinde în ultimă analiză de concentraţia ionilor din soluţia în care se găseşte şi, de aceea, reacţiile cu formare de complecşi modifică mult potenţialul redox.

O dată cu formarea unei combinaţii complexe, concentraţia ionului respectiv scade în măsură mai mare sau mai mică, după gradul de stabi-

litate al complexului format, şi de aceea influenţa diferitelor substanţe, cu care ionul dă complecşi, asupra potenţialului redox este diferită. Se dau cîteva exemple: în soluţie de H_2SO_4, de concentraţie 10^{-1} n pentru sistemul $Fe^{3+} + e \rightleftharpoons Fe^{2+}$, $E_0 = 0{,}78$ V. Dacă în această soluţie se adaugă următoarele substanţe în cantităţile arătate în dreptul fiecăreia, E_0 va avea valorile din tabela 75 [2]

Tabela 75

Valorile potenţialului normal aparent al sistemului $Fe^{3+} + e \rightleftharpoons Fe^{2+}$ (H_2SO_4 1 n) în funcţie de substanţele cu care se formează complecşi [2]

Substanţa adăugată	–	H_3PO_4	$H_2C_2O_4$	HF	$H_4P_2O_7$
Concentraţia complexantului, în mol/l	–	1	1	1	1
E_0' în V	+0,78	+0,50	+0,46	+0,53	+0,43

Pentru sistemul $Ti^{4+} + e \rightleftharpoons Ti^{3+}$, valorile potenţialului normal aparent sînt cele din tabela 76 [3] în funcţie de substanţa cu care formează complecşi ionii Ti^{4+} şi Ti^{3+}.

Din datele cuprinse în tabelele 75 şi 76 se vede marea influenţă ce o au reacţiile cu formare de complecşi asupra potenţialului redox. Ca o regulă generală, se poate spune că dacă forma oxidată se transformă în complex, potenţialul va scădea cu atît mai mult, cu cît complexul care se formează

Tabela 76

Valorile potenţialului normal aparent al sistemului $Ti^{4+} + e \rightleftharpoons Ti^{3+}$ în funcţie de substanţele cu care formează complecşi [3].

Substanţa adăugată	Se transformă în complex Ti^{4+}				Se transformă în complex Ti^{3+}	
	–	HF	NH_4F	NH_4F	CH_3-COOH	HCOOH
Concentraţia complexantului în mol/l	–	2	2	2	2	2
Soluţia în care se găseşte sistemul	H_2SO_4 n	H_2SO_4 n	H_2SO_4 n	HCl n	H_2SO_4 n	H_2SO_4 n
E_0' în V	+0,10	−0,04	−0,36	−0,50	+0,27	+0,23

este mai stabil, iar dacă forma redusă se transformă în complex, potenţialul va creşte cu atît mai mult cu cît complexul format este mai stabil.

Dacă prin adăugarea unei substanţe, se poate transforma în complex atît forma oxidată cît şi aceea redusă, gradul de modificare al potenţialului

va fi în funcţie de stabilitatea celor două combinaţii complexe. Astfel pentru sistemul $Co^{3+} + e \rightleftharpoons Co^{2+}$, $E_0 = 1{,}84$ V şi deci:

$$E = 1{,}84 + 0{,}058 \lg \frac{[Co^{3+}]}{[Co^{2+}]}.$$

Dacă în soluţia unei sări cobaltoase, care conţine şi ioni Co^{3+} se adaugă KCN, se formează ambii complecşi, deci atît $[Co(CN)_6]^{3-}$ cît şi $[Co(CN)_6]^{4-}$, însă cu stabilităţi diferite. Aplicînd legea acţiunii maselor pentru reacţiile de disociere ale acestor doi complecşi, se obţine:

$$[Co(CN)_6]^{3-} \rightleftharpoons Co^{3+} + 6CN^- \quad \text{şi} \quad K_1 = \frac{[Co^{3+}][CN^-]^6}{[[Co(CN)_6]^{3-}]},$$

respectiv:

$$[Co(CN)_6]^{4-} \rightleftharpoons Co^{2+} + 6CN^- \quad \text{şi} \quad K_2 = \frac{[Co^{2+}][CN^-]^6}{[[Co(CN)_6]^{4-}]}.$$

Din expresia pentru K_1:

$$[Co^{3+}] = \frac{K_1[[Co(CN_6)]^{3-}]}{[CN^-]^6}$$

şi din expresia pentru K_2:

$$[Co^{2+}] = \frac{K_2[[Co(CN_6)]^{4-}]}{[CN^-]^6}.$$

În aceste condiţii, deci după adaosul de KCN, expresia potenţialului va fi următoarea:

$$E = 1{,}84 + 0{,}058 \lg \frac{K_1[[Co(CN)_6]^{3-}]}{K_2[[Co(CN)_6]^{4-}]} = 1{,}84 + 0{,}058 \lg \frac{K_1}{K_2} +$$

$$+ 0{,}058 \lg \frac{[[Co(CN)_6]^{3-}]}{[[(CoCN)_6]^{4-}]}.$$

Prin urmare, pentru noul sistem redox $[Co(CN_6)]^{3-} + e \rightleftharpoons [Co(CN)_6]^{4-}$, potenţialul normal E_0 va fi:

$$E_0 = 1{,}84 + 0{,}058 \lg \frac{K_1}{K_2}$$

şi deoarece

$$\frac{K_1}{K_2} = 1{,}23 \cdot 10^{-45},$$

$E_0 = 1{,}84 + 0{,}058 \cdot (-44{,}91) = 1{,}84 - 2{,}60 = -0{,}76$ V (pentru 20°C).

Aşadar, pentru sistemul $[Co(CN_6)]^{3-} + e \rightleftharpoons [Co(CN_6)]^{4-}$, $E_0 = -0{,}76$ V şi deci este un sistem puternic reducător. Într-adevăr, dacă unei soluţii de

sare Co^{2+}, i se adaugă albastru de metilen, acesta nu va fi redus, deci nu se va decolora; de asemenea, nici o soluție de CN^- nu reduce (decolorează) albastrul de metilen.

Adăugînd însă soluțiilor de Co^{2+}, care conțin și albastru de metilen, 2—3 picături dintr-o soluție de CN^-, soluție se va decolora din cauza apariției noului sistem redox:

$$[Co(CN)_6]^{3-} + e \rightleftharpoons [Co(CN)_6]^{4-}$$

cu o putere reducătoare foarte mare, așa după cum s-a arătat prin calcul mai înainte și cum de altfel se verifică prin experiență.

În general deci, însușirile redox ale diferitelor sisteme se pot modifica profund prin transformarea în complex a unuia sau a ambilor ioni participanți la reacția redox. Nu este de mirare deci faptul că sistemul redox cel mai important al animalelor și anume sistemul transportor de oxigen este format dintr-un ion metalic (fier, cupru, vanadiu etc.) fixat într-o combinație complexă. În clorofilă, magneziul formează de asemenea o combinație complexă.

În analiza chimică, modificarea potențialului redox, prin transformarea în complex a ionilor participanți la diferite reacții redox, constituie o problemă importantă, așa după cum poate reieși clar din cele expuse înainte.

3. **Influența *p*H-ului.** Variația *p*H-ului respectiv a concentrației ionilor de hidrogen poate aduce modificarea potențialului din mai multe motive.

1) Formarea multor precipitate ale ionilor, care pot participa la reacții redox, este influențată de *p*H. Se arătat mai înainte cum precipitarea ionului Fe^{3+} ca $Fe(OH)_3$ are loc numai pentru un anumit *p*H (de la *p*H $>$ $>$ 2,2).

Într-adevăr, pentru sistemul $Fe^{3+} + e \rightleftharpoons Fe^{2+}$, $E_0 = 0{,}71$V în H_2SO_4 de concentrație 10^{-1} *n*, deci la *p*H ≈ 1; $E_0 = 0{,}38$ V la *p*H $= 4$, iar la *p*H $= 14$, $E_0 = -0{,}50$ V. În concluzie, ionul Fe^{2+} este un reducător puternic în mediu puternic alcalin și de aceea poate reduce nitrații pînă la amoniac, după reacția (p. 288):

$$NO_3^- + 8Fe(OH)_2 + 6H_2O \rightleftharpoons NH_3 + 8Fe(OH)_3 + OH^-.$$

Pentru sistemul $Sn^{4+} + 2e \rightleftharpoons Sn^{2+}$, $E_0 = 0{,}15$ V în soluție 1 *n* de HCl, deci la *p*H ≈ 0; $E_0 = -0{,}40$ V la *p*H $= 5$, iar la *p*H $= 12$, $E_0 = -0{,}80$ V. În acest caz, în mediu puternic alcalin (*p*H > 11) se formează complecșii $[Sn(OH)_4]^{2-}$ respectiv $[Sn(OH)_4]^{2-}$ și deci se creează un nou sistem redox $[Sn(OH)_6]^{2-} + 2e \rightleftharpoons [Sn(OH)_4]^{2-} + 2OH^-$, însă pînă la *p*H $= 11$, formarea de precipitate ($Sn(OH)_2$, respectiv $Sn(OH)_4$), reprezintă fenomenul predominant care duce la modificarea potențialului.

2) Formarea multor combinații complexe pe seama ionilor unui sistem redox este influențată de *p*H. Este cazul mai ales pentru acele combinații complexe în care grupările coordinate au un puternic caracter bazic, adică acelea care sînt anioni ușor polarizabili. Toți complecșii în care grupările

coordinate de către atomul central sînt CN^-, F^-, NO_2^-, NH_3 etc., au o stabilitate cu atît mai redusă, cu cît concentraţia în ioni de hidrogen este mai mare şi invers. Dacă într-un asemenea complex ionul B^{m+} coordinează n grupări bazice A^{p-} formînd complexul $[BA_n]^{(np-m)-}$ care în soluţie apoasă se disociază reversibil:

$$[BA_n]^{(np-m)-} \rightleftharpoons B^{m+} + nA^{p-},$$

în prezenţa ionilor de hidrogen va avea loc şi reacţia revesibilă:

$$nA^{p-} + pnH^+ \rightleftharpoons nH_pA.$$

Echilibrul în această din urmă reacţie va fi deplasat cu atît mai mult spre dreapta, respectiv concentraţia bazei A^{p-} se va micşora cu atît mai mult, cu cît concentraţia în ioni de hidrogen va fi mai mare şi deci cu atît complexul $[BA_n]^{(np-m)-}$ va fi mai descompus şi concentraţia cationului B^{m+} va fi mai mare. Există, în general, o concentraţie limită în ioni de hidrogen, peste care desfacerea acestor complecşi are loc.

Astfel, de exemplu: pentru sistemul:

$$[Fe(CN)_6]^{3-} + e \rightleftharpoons [Fe(CN)_6]^{4-}, \quad E_0 = 0{,}41 \text{ V},$$

pentru $pH = 4 - 14$, $E_0 = 0{,}56$ V, în soluţie 10^{-1} n de HCl; $E_0 = 0{,}71$ V în soluţie de HCl n.

3) Gradul de disociaţie al multor componenţi ai sistemelor redox poate fi modificat mult o dată cu variaţia pH-ului. Este cazul mai ales pentru acei componenţi care sînt acizi sau baze parţial disociate. Astfel, în cazul sistemului $S^{2-} - 2e = S$, pentru care $E_0 = 0{,}14$ V la $pH = 0$, $E_0 = 0{,}08$ V la $pH = 5$; $E_0 = -0{,}30$ V la $pH = 10$. O dată cu creşterea pH-ului, echilibrul în reacţia de disociere a hidrogenului sulfurat se deplasează spre dreapta deci are loc o creştere a concentraţiei ionilor S^{2-} şi deci potenţialul scade ($H_2S \rightleftharpoons HS^- + H^+$ şi $HS^- \rightleftharpoons S^{2-} + H^+$), deoarece $E = E_0 - 0{,}029 \lg [S^{2-}]$.

4) Pentru sistemele redox în care forma oxidată are oxigen în moleculă, pentru trecerea la forma redusă mai săracă în oxigen sau chiar fără oxigen, consumul de electroni va putea avea loc numai o dată cu eliminarea oxigenului de către ionii H^+, sub forma de molecule de apă. Este cazul reacţiilor redox la care participă şi ionii de hidrogen şi deci pentru aceste sisteme potenţialul redox va fi influenţat de către pH.

Pentru sistemul:

$$Cr_2O_7^{2-} + 6e + 14H^+ \rightleftharpoons 2Cr^{3+} + 7H_2O,$$

potenţialul va trebui să scadă o dată cu creşterea pH-ului. Într-adevăr, $E_0 = 1{,}07$ V în soluţie n de H_2SO_4 deci la $pH \approx 0$, $E_0 = 0{,}64$ V la $pH = 6$ corespunzător sistemului $CrO_4^{2-} + 3e + 4H^+ \rightleftharpoons Cr(OH)_3 + OH^-$ şi $E_0 = 0{,}30$ V la $pH = 10$, corespunzător sistemului $CrO_4^{2-} + 3e + 4H_2O \rightleftharpoons Cr(OH)_3 + 5OH^-$.

În acest caz însă, viteza reacţiei de reducere va fi mică şi numai în prezenţa unor reducători puternici sau a unor catalizatori (Fe^{2+}, AsO_2^-) reacţia poate fi utilizabilă.

Scanned with OKEN Scanner

Din cele expuse mai înainte reise clar că modificarea potenţialului redox al unui sistem este o problemă destul de complexă, şi de aceea în decursul analizei trebuie să se ţină seamă de toţi acei factori care pot modifiça acest potenţial.

j. Viteza reacţiilor redox

Problema vitezei reacţiilor redox este importantă, deoarece în anumite condiţii această viteză este atît de redusă încît de fapt, sistemele sînt ireversibile. De exemplu, viteza reacţiei de oxidare a ionilor Mn^{2+} şi Cr^{3+} de către $S_2O_8^{2-}$, sau a ionului Fe^{2+} de către ClO_3^-, este practic nulă şi din acest motiv în primul caz nu se poate utiliza un oxidant puternic, iar în cel de-al doilea caz nu se pot doza cloraţii printr-o metodă redox. În cazul cloratului, deoarece formează în general săruri solubile, numai comportarea sa ca un oxidant poate constitui o metodă de dozare.

Se poate spune deci că sistemele redox care acţionează cu viteză redusă sînt inutilizabile în analiza chimică.

De mare importanţă este deci cunoaşterea factorilor care pot mări viteza reacţiilor redox.

Viteza unei reacţii redox, ca de altfel a oricărei alte reacţii, este proporţională cu produsul concentraţiilor participanţilor la reacţie şi de aceea, în unele cazuri, aproape de sfîrşitul titrării, viteza este atît de redusă, încît adaosul unui catalizator devine necesar pentru ca titrarea să se desfăşoare în condiţii de suficientă exactitate.

În general, viteza unei reacţii redox poate fi influenţată de următorii factori:

— *natura participanţilor la reacţie;*

— *diferenţa dintre potenţialele redox ale celor două sisteme.*

Astfel, pentru sistemul $Cl_2 + 2e \rightleftharpoons 2Cl^-$, $E_0 = 1{,}39$ V, în soluţie n de HCl. Viteza reacţiei de la dreapta la stînga este în general redusă. Permanganatul, respectiv sistemul $MnO_4^- + 5e + 8H^+ \rightleftharpoons Mn^{2+} + 4H_2O$, cu $E_0 = 1{,}50$ V, în aceste condiţii de aciditate oxidează lent acidul clorhidric după reacţia:

$$2KMnO_4 + 16HCl = 2MnCl_2 + 5Cl_2 + 2KCl + 8H_2O.$$

Bismutatul de sodiu, respectiv sistemul $BiO_3^- + 2e + 6H^+ \rightleftharpoons Bi^{3+} + 3H_2O$, pentru care $E_0 = 1{,}70$ V, în aceste condiţii de aciditate ($pH = 0$), oxidează mult mai repede acidul clorhidric după reacţia:

$$2NaBiO_3 + 12HCl = 2BiCl_3 + 2Cl_2 + 2NaCl + 6H_2O.$$

Sistemul redox cu potenţialul mai mare oxidează cu o viteză mai mare decît acela cu potenţialul mai mic.

Factorul hotărîtor de care depinde viteza unei reacţii redox (a oricărei reacţii) este însă energia de activare. Cu cît aceasta este mai mică cu atît viteza reacţiei va fi mai mare şi invers.

Ridicarea temperaturii măreşte viteza reacţiilor redox ca de altfel a tuturor reacţiilor. Sînt unele sisteme care nu acţionează cu o viteză mare decît la temperaturi mai ridicate. Astfel, acidul sulfuric concentrat acţionează uneori ca oxidant numai la cald, de exemplu în reacţia $Cu + 2H_2SO_4 = CuSO_4 + SO_2 + 2H_2O$.

Acidul percloric acţionează ca oxidant, cu deosebire la temperaturi mai ridicate (200 °C).

Creşterea concentraţiei aduce cu sine o creştere a vitezei reacţiilor redox ca de altfel a tuturor reacţiilor. Unele sisteme redox nu acţionează cu o viteză mare decît dacă se găsesc în concentraţii mari. Astfel acidul sulfuric, acidul percloric şi acidul azotic sînt oxidanţi numai în soluţii concentrate.

Comportarea din acest punct de vedere a acidului sulfuric este bine cunoscută (dizolvarea Sb etc.).

Gradul de modificare a structurii reactanţilor în cursul reacţiei. În general, reacţiile care se petrec cu un simplu schimb de electroni, fără alte schimbări în constituţia reactanţilor, se petrec cu viteză mare. Astfel sistemele: $Sn^{4+} + 2e \rightleftharpoons Sn^{2+}$, $Fe^{3+} + e \rightleftharpoons Fe^{2+}$ etc., acţionează cu viteză mare. În sistemele: $MnO_4^- + 5e + 8H^+ \rightleftharpoons Mn^{2+} + 4H_2O$, $SO_3^{2-} - 2e + H_2O \rightleftharpoons SO_4^{2-} + 2H^+$ etc., care duc la formarea sau la schimbarea mai profundă a unor ioni sau molecule mai complexe, viteza de reacţie va fi mai redusă. Astfel, oxidarea ionului Mn^{2+} cu $S_2O_8^{2-}$ sau a ionului Fe^{2+} cu ClO_3^-, are loc cu o viteză practic nulă.

Catalizatorii pot micşora timpul de stabilire a echilibrului pentru reacţiile redox posibile, încît o reacţie lentă poate fie transformată într-una foarte rapidă.

Catalizatorul pentru o reacţie redox este de asemenea un sistem redox.

Mecanismul catalizei în reacţiile redox se explică în multe cazuri prin formarea cu viteză mare a unui compus intermediar care acţionează de asemenea cu viteză mare asupra unuia dintre participanţii la reacţie. Astfel, reacţia dintre IO_3^- şi AsO_3^{3-} este catalizată de către ionul I^-. Schematic, reacţia se poate reprezenta astfel:

$$IO_3^- + 3AsO_3^{3-} \rightarrow I^- + 2AsO_4^{3-} \text{ (cu viteză redusă).}$$

În prezenţă de I^- drept catalizator, reacţia este:

$$IO_3^- + 2I^- \rightarrow 3IO^- \text{ (cu viteză mare).}$$

Apoi:

$$IO^- + AsO_3^{3-} \rightarrow AsO_4^{3-} + I^- \text{ (cu viteză mare).}$$

În acest caz, după ce tot arsenitul a fost oxidat în arseniat, are loc reacţia:

$$IO_3^- + 5I^- + 6H^+ \rightarrow 3I_2 + 3H_2O \text{ (cu viteză mare),}$$

Scanned with OKEN Scanner

astfel încît, cu ajutorul amidonului care se va colora în albastru în prezenţa iodului care apare, se poate sesiza sfîrşitul reacţiei dintre IO_3^- şi arsenit. Viteza acestei reacţii, deci timpul pînă la apariţia colorației albastre, este proporţională cu concentraţia iniţială a iodurii, deci cu concentraţia catalizatorului.

Schematic mecanismul catalizei în reacţiile redox se poate reprezenta astfel: $ox_1 + red_2 \rightarrow red_1 + ox_2$ (cu viteză redusă),

ox_1 + catalizator redus → red_1 + catalizator oxidat (cu viteză mare),

red_2 + catalizator oxidat → ox_2 + catalizator redus (cu viteză mare).

Reacţia dintre ClO_3^- şi Fe^{2+} este catalizată de către OsO_4, iar cea dintre ClO_3^- şi I^- este catalizată de către OsO_4 şi $RuCl_3$.

k. Modificarea echilibrului în reacţiile redox

Echilibrul în reacţiile redox reversibile poate fi modificat în general prin simpla variaţie a concentraţiilor substanţelor participante la reacţie. Pentru o anumită reacţie redox, pentru anumite concentraţii ale substanţelor participante şi pentru o anumită temperatură, poziţia echilibrului va fi hotărîtă numai de valorile potenţialelor celor două sisteme redox.

Să considerăm reacţia:

$$HAsO_3^{2-} + I_2 + H_2O \rightleftharpoons HAsO_4^{2-} + 2I^- + 2H^+,$$

la care participă sistemele redox:

$$HAsO_4^{2-} + 2e + 2H^+ \rightleftharpoons HAsO_3^{2-} + H_2O \text{ şi}$$

$$I_2 + 2e \rightleftharpoons 2I^-$$

Pentru primul sistem redox potenţialul va fi dat de relaţia:

$$E = 0{,}56 + \frac{0{,}058}{2} \lg \frac{[HAsO_4^{2-}][H^+]^2}{[HAsO_3^{2-}]} =$$

$$= 0{,}56 + \frac{0{,}058}{2} \lg \frac{[HAsO_4^{2-}]}{[HAsO_3^{2-}]} - 0{,}058\ pH,$$

iar pentru cel de al doilea:

$$E = 0{,}54 + \frac{0{,}058}{2} \lg \frac{[I_2]}{[I^-]^2}$$

Deoarece acidul arsenios nu este solubil în apă, titrarea trebuie efectuată din acest motiv în mediu alcalin, respectiv se titrează arsenitul (solubil). În aceste condiţii şi avînd în vedere faptul că arsenitul este doar împurificat cu arseniat, raportul $[HAsO_4^{2-}]/[HAsO_3^{2-}]$ are valori foarte mici, încît potenţialul soluţiei are valori mult mai mici decît 0,56 V = E_0. Potenţialul soluţiei titrante de I_2 în I^- va avea valori apropiate de 0,54 V = E_0.

Scanned with OKEN Scanner

Din aceste motive reacţia dintre arsenit şi iod este posibilă deşi $E_{0_{As^{3+}/As^{5+}}} \simeq E_{0I_2/I^-}$.

Pe măsură însă ce titrarea înaintează pH-ul soluţiei scade şi evident concentraţia de arseniat creşte, astfel încît potenţialul soluţiei care se titrează (arsenitul) creşte, încît la un moment dat poate să-l egaleze pe acela al soluţiei I_2 în I^- încă înainte de punctul de echivalenţă. Pentru a nu se ajunge la o asemenea situaţie (subtitrare) este necesar ca prin intermediul pH-ului să menţinem potenţialul soluţiei de arsenit mai mare decît al soluţiei de I_2 în I^-. Aceasta se realizează în mediu de bicarbonat de sodiu (pH $\simeq$ 8) ($HCO_3^- + H^+ = H_2CO_3$), dar nu în mediu prea alcalin (NaOH) deoarece în aceste condiţii ar avea loc reacţia de dismutaţie a iodului.

Astfel, în cazul reacţiilor redox există de multe ori un mijloc în plus de a modifica echilibrul (randamentul) acestor reacţii şi anume, prin modificarea corespunzătoare a potenţialelor, celor două sisteme care participă la reacţie, acolo unde este posibil.

Evident că pentru o evaluare precisă a condiţiilor care trebuie luate în considerare atunci cînd urmează să se stabilească poziţia echilibrului unei reacţii redox, va trebui aşa cum s-a mai spus, ca pe lîngă modificarea potenţialului redox printr-unul din mijloacele cunoscute, sau combinînd aceste mijloace, să se ţină seamă şi de concentraţii şi de temperatura de lucru.

1. Calculul constantei de echilibru în reacţiile redox

Pentru calculul constantei de echilibru în reacţiile redox se consideră reacţia generală:

$$m\ ox_1 + p\ red_2 \rightleftharpoons m\ red_1 + p\ ox_2,$$

pentru care:

$$K = \frac{[red_1]^m [ox_2]^p}{[ox_1]^m [red_2]^p}. \qquad \text{(III.10)}$$

Cele două sisteme redox care participă la aceste reacţii sînt următoarele:

$$m\ ox_1 + mp\ e \rightleftharpoons m\ red_1$$

şi

$$p\ ox_2 + mp\ e \rightleftharpoons p\ red_2.$$

La echivalenţă, pentru fiecare din aceste două sisteme se poate scrie:

$$E = E_{0_1} + \frac{0{,}058}{mp} \lg \frac{[ox_1]^m}{[red_1]^m} \quad \text{şi} \quad \frac{[red_1]^m}{[ox_1]^m} = \frac{1}{10^{\frac{mp(E-E_{01})}{0{,}058}}}$$

respectiv

$$E = E_{0_2} + \frac{0{,}058}{mp} \lg \frac{[ox_2]^p}{[red_2]^p} \quad \text{şi} \quad \frac{[ox_2]^p}{[red_2]^p} = 10^{\frac{mp(E-E_{02})}{0{,}058}}.$$

După înlocuire în expresia constantei de echilibru, se obţine:

$$K = \frac{10^{\frac{mp(E-E_{02})}{0{,}058}}}{10^{\frac{mp(E-E_{01})}{0{,}058}}} = 10^{\frac{mpE-mpE_{02}-mpE+mpE_{01}}{0{,}058}} = 10^{\frac{mp(E_{01}-E_{02})}{0{,}058}}.$$

Aşadar:

$$K = 10^{\frac{mp(E_{01}-E_{02})}{0{,}058}}. \qquad \text{(III.11)}$$

Să considerăm acum o reacţie redox la care participă şi ioni de hidrogen:

$$m\,ox_1 + p\,red_2 + (mq - pr)H^+ \rightleftharpoons m\,red_1 + p\,ox_2 + \frac{mq - pr}{2} H_2O,$$

a cărei constantă de echilibru va fi:

$$K = \frac{[red_1]^m [ox_2]^p}{[ox_1]^m [red_2]^p [H^+]^{(mq-pr)}}. \qquad \text{(III.12)}$$

Se consideră deci că ambele sisteme redox ce participă la reacţie consumă ioni de hidrogen, adică:

$$ox_1 + p\,e + qH^+ \rightleftharpoons red_1 + \frac{q}{2} H_2O$$

$$ox_2 + m\,e + rH^+ \rightleftharpoons red_2 + \frac{r}{2} H_2O,$$

respectiv: $m\,ox_1 + mp\,e + mq\,H^+ \rightleftharpoons m\,red_1 + \frac{mq}{2} H_2O$, pentru care la echivalenţă $E_e = E_{0_1} + \frac{0{,}058}{mp} \lg \frac{[ox_1]^m}{[red_1]^m} [H^+]^{mq}$ şi $p\,ox_2 + mp\,e + rpH^+ \rightleftharpoons$

$\rightleftharpoons p\,red_2 + \frac{pr}{2} H_2O$,

pentru care

$$E_e = E_{0_2} + \frac{0{,}058}{mp} \lg \frac{[ox_2]^p}{[red_2]^p} [H^+]^{pr}.$$

La echivalenţă potenţialele celor două sisteme sînt egale şi deci:

$$E_{0_1} + \frac{0{,}058}{mp} \lg \frac{[ox_1]^m}{[red_1]^m} [H^+]^{mq} = E_{0_2} + \frac{0{,}058}{mp} \lg \frac{[ox_2]^p}{[red_2]^p} [H^+]^{pr}$$

şi mai departe:

$$E_{0_1} = E_{0_2} = \frac{0{,}058}{mp} \lg \frac{[ox_2]^p}{[red_2]^p} [H^+]^{pr} - \frac{0{,}058}{mp} \lg \frac{[ox_1]^m}{[red_1]^m} [H^+]^{mq} =$$

$$= \frac{0{,}058}{mp} \lg \frac{[ox_2]^p}{[red_2]^p} [H^+]^{pr} + \frac{0{,}058}{mp} \lg \frac{[red_1]^m}{[ox_1]^m [H^+]^{mq}} =$$

$$= \frac{0{,}058}{mp} \lg \frac{[red_1]^m [ox_2]^p}{[ox_1]^m [red_2]^p [H^+]^{(mq-pr)}} = \frac{0{,}058}{mp} \lg K,$$

şi deci:

$$K = 10^{\frac{mp(E_{01} - E_{02})}{0{,}058}}. \qquad \text{(III.11)}$$

Din (III.12) reiese că pentru aceste reacţii redox poziţia echilibrului depinde şi de concentraţia în ioni de hidrogen, ceea ce reiese din (III.11).

Această contradicţie este numai aparentă. deoarece în (III.11), valoarea potenţialelor normale redox aparente ale celor două sisteme redox, E_{01} şi E_{02}, depinde la rîndul său de concentraţia în ioni de hidrogen, aşa cum s-a arătat deja (p.279).

Se vede deci că valoarea constantei de echilibru este cu atît mai mare, respectiv echilibrul este cu atît mai mult deplasat spre dreapta, cu cît diferenţa între potenţialele normale redox ale celor două sisteme care participă la reacţia redox este mai mare şi cu cît numărul de electroni care se schimbă este de asemenea mai mare.

Se dau cîteva exemple: pentru reacţia:

$$2Fe^{3+} + Sn^{2+} \rightleftharpoons 2Fe^{2+} + Sn^{4+},$$

în care:

$$E_{0_{Fe}} = 0{,}67 \text{ V (în soluţie } n \text{ de HCl)}; \quad E_{0_{Sn}} = 0{,}15 \text{ V}$$

$$\text{(în soluţie } n \text{ de HCl)}; \quad m = 2; \quad p = 1,$$

$$K = \frac{[Fe^{2+}]^2 [Sn^{4+}]}{[Fe^{3+}]^2 [Sn^{2+}]} = 10^{\frac{2(0{,}67 - 0{,}15)}{0{,}058}} = 10^{\frac{1{,}04}{0{,}058}} = 10^{17{,}93} = 8{,}51 \cdot 10^{17},$$

deci $K = 8{,}51 \cdot 10^{17}$.

Pentru reacţia:

$$MnO_4^- + 5Fe^{2+} + 8H^+ \rightleftharpoons Mn^{2+} + 5Fe^{3+} + 4H_2O,$$

La echivalenţă potenţialele celor două sisteme sînt egale şi deci:

$$E_{0_1} + \frac{0{,}058}{mp} \lg \frac{[ox_1]^m}{[red_1]^m} [H^+]^{mq} = E_{0_2} + \frac{0{,}058}{mp} \lg \frac{[ox_2]^p}{[red_2]^p} [H^+]^{pr}$$

şi mai departe:

$$E_{0_1} = E_{0_2} = \frac{0{,}058}{mp} \lg \frac{[ox_2]^p}{[red_2]^p} [H^+]^{pr} - \frac{0{,}058}{mp} \lg \frac{[ox_1]^m}{[red_1]^m} [H^+]^{mq} =$$

$$= \frac{0{,}058}{mp} \lg \frac{[ox_2]^p}{[red_2]^p} [H^+]^{pr} + \frac{0{,}058}{mp} \lg \frac{[red_1]^m}{[ox_1]^m [H^+]^{mq}} =$$

$$= \frac{0{,}058}{mp} \lg \frac{[red_1]^m [ox_2]^p}{[ox_1]^m [red_2]^p [H^+]^{(mq-pr)}} = \frac{0{,}058}{mp} \lg K,$$

şi deci:

$$K = 10^{\frac{mp(E_{01} - E_{02})}{0{,}058}}. \qquad \text{(III.11)}$$

Din (III.12) reiese că pentru aceste reacţii redox poziţia echilibrului depinde şi de concentraţia în ioni de hidrogen, ceea ce reiese din (III.11).

Această contradicţie este numai aparentă. deoarece în (III.11), valoarea potenţialelor normale redox aparente ale celor două sisteme redox, E_{01} şi E_{02}, depinde la rîndul său de concentraţia în ioni de hidrogen, aşa cum s-a arătat deja (p.279).

Se vede deci că valoarea constantei de echilibru este cu atît mai mare, respectiv echilibrul este cu atît mai mult deplasat spre dreapta, cu cît diferenţa între potenţialele normale redox ale celor două sisteme care participă la reacţia redox este mai mare şi cu cît numărul de electroni care se schimbă este de asemenea mai mare.

Se dau cîteva exemple: pentru reacţia:

$$2Fe^{3+} + Sn^{2+} \rightleftharpoons 2Fe^{2+} + Sn^{4+},$$

în care:

$$E_{0_{Fe}} = 0{,}67 \text{ V (în soluţie } n \text{ de HCl)}; \quad E_{0_{Sn}} = 0{,}15 \text{ V}$$

$$\text{(în soluţie } n \text{ de HCl)}; \quad m = 2; \quad p = 1,$$

$$K = \frac{[Fe^{2+}]^2 [Sn^{4+}]}{[Fe^{3+}]^2 [Sn^{2+}]} = 10^{\frac{2(0{,}67 - 0{,}15)}{0{,}058}} = 10^{\frac{1{,}04}{0{,}058}} = 10^{17{,}93} = 8{,}51 \cdot 10^{17},$$

deci $K = 8{,}51 \cdot 10^{17}$.

Pentru reacţia:

$$MnO_4^- + 5Fe^{2+} + 8H^+ \rightleftharpoons Mn^{2+} + 5Fe^{3+} + 4H_2O,$$

în care:

$$E_{0_{Mn}} = 1{,}50 \text{ V (în soluție } n \text{ de } H_2SO_4) \text{ și } E_{0_{Fe}} = 0{,}78 \text{ V}$$

(în soluție n de H_2SO_4), $m = 1$, $p = 5$.

$$K = \frac{[Mn^{2+}][Fe^{3+}]^5}{[MnO_4^-][Fe^{2+}]^5[H^+]^8} = 10^{\frac{5(1{,}50-0{,}78)}{0{,}058}} = 10^{\frac{3{,}60}{0{,}058}} = 10^{62{,}07} = 1{,}17 \cdot 10^{62},$$

deci:

$$K = 1{,}17 \cdot 10^{62}.$$

m. Calculul raportului concentrațiilor la punctul de echivalență în titrarea redox

Pentru a calcula raportul concentrațiilor la punctul de echivalență în titrarea redox, considerînd cazul cel mai general al reacției: $m\ ox_1 + p\ red_2 \rightleftharpoons m\ red_1 + p\ ox_2$,

$$K = \frac{[red_1]^m[ox_2]^p}{[ox_1]^m[red_2]^p}; \qquad \text{(III.10)}$$

Deoarece $E_e = E_{0_1} + \frac{0{,}058}{mp} \lg \frac{[ox_1]^m}{[red_1]^m} = E_{0_2} + \frac{0{,}058}{mp} \lg \frac{[ox_2]^p}{[red_2]^p}$, se poate scrie:

$$E_{0_1} - E_{0_2} = \frac{0{,}058}{mp} \lg \frac{[red_1]^m[ox_2]^p}{[ox_1]^m[red_2]^p};$$

mp este numărul de electroni schimbați între cele două sisteme.

La punctul de echivalență $p\ [ox_1] = m\ [red_2]$ și $m\ [ox_2] = p\ [red_1]$, deci $\frac{[ox_2]}{[red_2]} = \frac{[red_1]}{[ox_1]}$, astfel încît după înlocuire în formula de mai sus, se obține:

$$E_{0_1} - E_{0_2} = \frac{0{,}058}{mp} \lg \frac{[red_1]^{m+p}}{[ox_1]^{m+p}} = \frac{0{,}058}{mp} \lg \left(\frac{[red_1]}{[ox_1]}\right)^{m+p},$$

sau

$$E_{0_1} - E_{0_2} = \frac{0{,}058}{mp} \lg \frac{[ox_2]^{m+p}}{[red_2]^{m+p}} = \frac{0{,}058}{mp} \lg \left(\frac{[ox_2]}{[red_2]}\right)^{m+p};$$

deci:

$$\frac{[red_1]}{[ox_1]} = \frac{[ox_2]}{[red_2]} = \sqrt[m+p]{10^{\frac{mp(E_{0_1}-E_{0_2})}{0{,}058}}} = \sqrt[m+p]{K}. \qquad \text{(III.13)}$$

Dacă la reacția redox considerată participă sisteme redox care consumă ioni de hidrogen, atunci după cum s-a arătat la p. 299 se poate scrie:

$$E_{0_1} - E_{0_2} = \frac{0{,}058}{mp} \lg \frac{[\text{red}_1]^m [\text{ox}_2]^p}{[\text{ox}_1]^m [\text{red}_2]^p [\text{H}^+]^{(mq-pr)}}.$$

Deoarece:

$$\frac{[\text{ox}_2]}{[\text{red}_1]} = \frac{[\text{red}_2]}{[\text{ox}_1]},$$

$$E_{0_1} - E_{0_2} = \frac{0{,}058}{mp} \lg \frac{[\text{ox}_2]^{m+p}}{[\text{red}_2]^{m+p} [\text{H}^+]^{(mq-pr)}} = \frac{0{,}058}{mp} \lg \frac{[\text{red}_1]^{m+p}}{[\text{ox}_1]^{m+p} [\text{H}^+]^{(mq-pr)}}$$

respectiv:

$$E_{0_1} - E_{0_2} = \frac{0{,}058}{mp} \left(\lg \frac{[\text{ox}_2]^{m+p}}{[\text{red}_2]^{m+p}} + \lg \frac{1}{[\text{H}^+]^{(mq-pr)}} \right) =$$

$$= \frac{0{,}058}{mp} \left(\lg \frac{[\text{red}_1]^{m+p}}{[\text{ox}_1]^{m+p}} + \lg \frac{1}{[\text{H}^+]^{(mq-pr)}} \right).$$

Se mai poate scrie și astfel:

$$\lg \frac{[\text{ox}_2]^{m+p}}{[\text{red}_2]^{m+p}} = \lg \frac{[\text{red}_1]^{m+p}}{[\text{ox}_1]^{m+p}} = \frac{mp(E_{0_1} - E_{0_2})}{0{,}058} + \lg [\text{H}^+]^{(mq-pr)} =$$

$$= \frac{mp(E_{0_1} - E_{0_2})}{0{,}058} - (mq - pr)p\text{H}$$

și final:

$$\frac{[\text{ox}_2]}{[\text{red}_2]} = \frac{[\text{red}_1]}{[\text{ox}_1]} = \sqrt[m+p]{10^{\frac{mp(E_{0_1} - E_{0_2})}{0{,}058}} - (mq - pr)p\text{H}}. \qquad \text{(III.13')}$$

Dacă se cunoaște concentrația inițială pentru ox_1 care se titrează cu red_2, precum și volumul înainte de titrare și după titrare și raportul $\frac{[\text{red}_1]}{[\text{ox}_1]}$, se va putea calcula $[\text{ox}_1]$ la punctul de echivalență. Plecînd de la formula $\frac{[\text{red}_1]}{[\text{ox}_1]} = \sqrt[m+p]{K}$ și dacă se notează cu V_1 volumul la începutul titrării, cu V_2 volumul la sfîrșitul titrării, cu c_{ox_1} concentrația oxidantului ox_1 la începutul titrării, iar cu x concentrația sa la punctul de echivalență, atunci:

$$[\text{red}_1] = \frac{V_1 c_{ox_1}}{V_2} - x$$

şi după înlocuire în formula de mai sus, se obţine:

$$\frac{\frac{V_1 c_{ox_1}}{V_2} - x}{x} = \sqrt[m+p]{K}, \text{ de unde } x = \frac{V_1 c_{ox_1}}{V_2 + V_2 \cdot \sqrt[m+p]{K}} = [ox_1]$$

(la echivalenţă).

Dacă se titrează un reducător red_2 cu ox_1 atunci pentru calculul $[red_2]$ la punctul de echivalenţă, se procedează în mod identic şi anume cu formula: $\frac{[ox_2]}{[red_2]} = \sqrt[m+p]{K}$. Dacă se notează cu c_{red_2} concentraţia red_2 înainte de titrare, cu V_1 volumul soluţiei înainte de titrare şi cu V_2 după titrare, cu x concentraţia red_2 la punctul de echivalenţă, atunci $[ox_2]$ la punctul de echivalenţă va fi:

$$[ox_2] = \frac{V_1 c_{red_2}}{V_2} - x$$

şi după înlocuire se obţine (la echivalenţă):

$$\frac{\frac{V_1 c_{red_2}}{V_2} - x}{x} = \sqrt[m+p]{K}, \; x = \frac{V_1 c_{red_2}}{V_2 + V_2 \cdot \sqrt[m+p]{K}} = [red_2].$$

Se calculează acum pentru cele două reacţii la care s-a calculat constanta de echilibru, raportul concentraţiilor la punctul de echivalenţă.

Pentru reacţia:

$$2Fe^{3+} + Sn^{2+} \rightleftharpoons 2Fe^{2+} + Sn^{4+}$$

la echivalenţă:

$$\frac{[Fe^{2+}]}{[Fe^{3+}]} = \frac{[Sn^{4+}]}{[Sn^{2+}]} = \sqrt[3]{10^{\frac{2(E_{\circ Fe} - E_{\circ Sn})}{0,058}}} = \sqrt[3]{10^{\frac{2(0,67-0,15)}{0,058}}} = \sqrt[3]{8,51 \cdot 10^{17}} = 9,49 \cdot 10^5.$$

Dacă iniţial $[Fe^{3+}] = 10^{-1}$ şi $V_1 = 60$ ml, iar $V_2 = 75$ ml, atunci la echivalenţă:

$$[Fe^{3+}] = \frac{60 \cdot 10^{-1}}{75 + 75 \cdot 9,48 \cdot 10^5} = 8,44 \cdot 10^{-8},$$

adică un randament de $(100 - 1,95 \cdot 10^{-4})\%$.

Pentru reacţia:

$$5Fe^{2+} + MnO_4^- + 8H^+ \rightleftharpoons 5Fe^{3+} + Mn^{2+} + 4H_2O,$$

$m = 1$, $p = 5$, $q = 8$, $r = 0$, iar la echivalenţă:

$$\frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]} = \frac{[Mn^{2+}]}{[MnO_4^-]} = \sqrt[5+1]{10^{\frac{5(E_{\circ Mn} - E_{\circ Fe})}{0,058} - 8pH}} = \sqrt[6]{1,17 \cdot 10^{62}} = 2,21 \cdot 10^{10}$$

dacă $[H^+] = 1$ (în soluţie 1 n de H_2SO_4].

Dacă iniţial $[Fe^{2+}] = 10^{-1}$ şi $V_1 = 40$ ml, iar $V_2 = 60$ ml, atunci la echivalenţă:

$$[Fe^{2+}] = \frac{40 \cdot 10^{-1}}{60 + 60 \cdot 2{,}21 \cdot 10^{10}} = 3 \cdot 10^{-12},$$

adică un randament de $(100 - 4{,}5 \cdot 10^{-9})\%$.

Şi din acest mod de a prezenta gradul de deplasare a echilibrului într-o reacţie redox, reiese clar că titrarea va putea fi cu atît mai exactă cu cît va fi mai mare diferenţa între potenţialele normale redox ale celor două sisteme care participă la reacţia redox.

Titrarea va putea fi deci cu atît mai exactă şi precisă cu cît indicatorul folosit pentru sesizarea sfîrşitului titrării şi va schimba culoarea sau fluorescenţa cît mai aproape de punctul la echivalenţă.

n. Calculul potenţialului la punctul de echivalenţă în titrarea redox

Se consideră reacţia redox generală:

$$m\ ox_1 + p\ red_2 \rightleftharpoons m\ red_1 + p\ ox_2,$$

la care participă cele două sisteme redox:

$$ox_1 + pe \rightleftharpoons red_1, \quad \text{respectiv} \quad m\ ox_1 + mpe \rightleftharpoons m\ red_1$$

şi

$$red_2 \rightleftharpoons ox_2 + me, \quad \text{respectiv} \quad p\ red_2 \rightleftharpoons p\ ox_2 + mpe.$$

La punctul de echivalenţă, potenţialul pentru ambele sisteme va fi egal şi se poate scrie:

$$E_e = E_{0_1} + \frac{0{,}058}{p} \lg \frac{[ox_1]}{[red_1]}, \quad \text{sau:} \quad pE_e = pE_{0_1} + 0{,}058 \lg \frac{[ox_1]}{[red_1]},$$

$$\text{respectiv:} \quad E_e = E_{0_2} + \frac{0{,}058}{m} \lg \frac{[ox_2]}{[red_2]} \quad \text{sau} \quad mE_e = mE_{0_2} + 0{,}058 \lg \frac{[ox_2]}{[red_2]}$$

Deoarece $\frac{[ox_1]}{[red_1]} = \frac{[red_2]}{[ox_2]}$, prin însumarea celor două expresii se obţine:

$$pE_e + mE_e = pE_{0_1} + mE_{0_2},$$

adică:

$$E_e = \frac{pE_{01} + mE_{02}}{p + m}. \qquad \text{(III.14)}$$

Pentru titrarea: $2Fe^{3+} + Sn^{2+} \rightleftharpoons 2Fe^{2+} + Sn^{4+}$, la punctul de echivalenţă în soluţie de HCl 1 *n*, se obţine:

$$E_e = \frac{0{,}67 + 0{,}15}{2} = 0{,}323 \text{ V}.$$

Să considerăm acum o reacţie la care participă şi ioni H^+:

$$m\ ox_1 + p\ red_2 + qH^+ \rightleftharpoons m\ red_1 + p\ ox_2 + \frac{q}{2} H_2O.$$

Pentru cele două sisteme redox care iau parte la reacţie:

$$ox_1 + pe + qH^+ \rightleftharpoons red_1 + \frac{q}{2} H_2O$$

şi

$$ox_2 + me \rightleftharpoons red_2,$$

la punctul de echivalenţă se poate scrie:

$$E_e = E_{0_1} + \frac{0{,}058}{p} \lg \frac{[ox_1]}{[red_1]}, \text{ sau } pE_e = pE_{0_1} + 0{,}058 \lg \frac{[ox_1][H^+]^q}{[red_1]},$$

respectiv:

$$E_e = E_{0_2} + \frac{0{,}058}{m} \lg \frac{[ox_2]}{[red_2]}, \text{ sau } mE_e = mE_{0_2} + 0{,}058 \lg \frac{[ox_2]}{[red_2]}.$$

Deoarece: $\frac{[ox_1]}{[red_1]} = \frac{[red_2]}{[ox_2]}$, prin însumarea celor două expresii se obţine:

$$pE_e + mE_e = pE_{0_1} + mE_{0_2} + 0{,}058\ q \lg [H^+],$$

adică:

$$E_e = \frac{pE_{0_1} + mE_{0_2}}{m + p} - \frac{q}{m + p} 0{,}058\ pH. \qquad \text{(III.14')}$$

Pentru titrarea: $5Fe^{2+} + MnO_4^- + 8H^+ \rightleftharpoons 5Fe^{3+} + Mn^{2+} + 4H_2O$ la punctul de echivalenţă în soluţie de H_2SO_4 0,1 *n* se obţine:

$$E_e = \frac{5 \cdot 1{,}50 + 0{,}71}{6} - \frac{8}{6} 0{,}058 \cdot 1 = 1{,}291 \text{ V}.$$

Deoarece la punctul de echivalenţă totdeauna:

$$E_e = E_{0_1} + \frac{0{,}058}{p} \lg \frac{[ox_1]}{[red_1]} \text{ şi } E_e = E_{0_2} + \frac{0{,}058}{m} \lg \frac{[ox_2]}{[red_2]},$$

rezultă că:

$$\frac{[ox_1]}{[red_1]} = 10^{\frac{p(E_e - E_{0_1})}{0,058}}, \text{ respectiv } \frac{[red_1]}{[ox_1]} = \frac{1}{10^{\frac{p(E_e - E_{0_1})}{0,058}}}$$

şi

$$\frac{[ox_2]}{[red_2]} = 10^{\frac{m(E_e - E_{0_2})}{0,058}}.$$

Într-adevăr, pentru titrarea $2Fe^{3+} + Sn^{2+} \rightleftharpoons 2Fe^{2+} + Sn^{4+}$,

$$\frac{[Fe^{2+}]}{[Fe^{3+}]} = \frac{1}{10^{\frac{0,323-0,67}{0,058}}} = \frac{1}{10^{-5,977}} = 10^{5,977} = 9,48 \cdot 10^5$$

şi

$$\frac{[Sn^{4+}]}{[Sn^{2+}]} = 10^{\frac{2(0,323-0,15)}{0,058}} = 10^{5,977} = 9,48 \cdot 10^5.$$

Pentru titrarea: $5Fe^{2+} + MnO_4^- + 8H^+ \rightleftharpoons 5Fe^{3+} + Mn^{2+} + 4H_2O$

$$\frac{[Mn^{2+}]}{[MnO_4^-]} = \frac{1}{10^{-8} \cdot 10^{\frac{5(1,291-1,50)}{0,058}}} = 10^{10,0172} = 1,04 \cdot 10^{10}.$$

şi

$$\frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]} = 10^{\frac{(1,291-0,71)}{0,058}} = 10^{10,0172} = 1,04 \cdot 10^{10}.$$

PA

o. Calculul curbei de titrare prin reacţii redox

Pentru a calcula curba de titrare printr-o reacţie redox este necesar să se cunoască potenţialele normale ale sistemelor redox considerate, precum şi raportul concentraţiilor formei oxidate şi formei reduse. Se deosebesc două cazuri: titrarea unui reducător cu soluţia unui oxidant şi titrarea unui oxidant cu soluţia unui reducător.

1. Titrarea unui reducător cu soluţia unui oxidant. Considerînd reacţia: $p\ red_2 + m\ ox_1 \rightleftharpoons p\ ox_2 + m\ red_1$, departe înaintea punctului de echivalenţă, considerînd că reacţia este totală, deci dacă se ia:

$$[ox_2] = \frac{p}{m} \cdot \frac{V_2 - V_1}{V_2} c_{ox_1} \text{ şi } [red_2] = \frac{V_1}{V_2} c_{red_2} - \frac{p}{m} \frac{V_2 - V_1}{V_2} c_{ox_1},$$

Scanned with OKEN Scanner

se obține:

$$E = E_{0_2} + \frac{0{,}058}{m} \lg \frac{p(V_2 - V_1)\, c_{ox_1}}{mV_1 c_{red_2} - p(V_2 - V_1) c_{ox_1}} \qquad \text{(III.15)}$$

unde c_{red_2} și c_{ox_1} sînt concentrațiile molare ale soluției care se titrează de red_2 și respectiv a soluției de ox_1 cu care se titrează.

Aproape de punctul de echivalență, cînd reacția de titrare nu mai este practic totală, mai ales cînd constanta de echilibru nu este suficient de mare, vom avea:

$$[ox_1] = x,\ [red_1] = \frac{V_2 - V_1}{V_2} c_{ox_1} - x,\ [ox_2] = \frac{p}{m}[red_1] = \frac{p}{m}\left(\frac{V_2 - V_1}{V_2} c_{ox_1} - x\right)$$

și

$$[red_2] = \frac{V_1}{V_2} c_{red_2} - [ox_2] = \frac{V_1}{V_2} c_{red_2} - \frac{p}{m}\left(\frac{V_2 - V_1}{V_2} c_{ox_1} - x\right),$$

astfel încît:

$$E = E_{0_2} + \frac{0{,}058}{m} \lg \frac{p\,[(V_2 - V_1) c_{ox_1} - V_2 x]}{mV_1 c_{red_2} - p[(V_2 - V_1) c_{ox_1} - xV_2]}. \qquad \text{(III.15')}$$

Pentru a calcula valoarea potențialului în aceste condiții este necesar deci să cunoaștem x. În acest scop se pleacă de la expresia constantei de echilibru:

$$K = \frac{\left[\frac{p}{m}\left(\frac{V_2 - V_1}{V_2} c_{ox_1} - x\right)\right]^p \left(\frac{V_2 - V_1}{V_2} c_{ox_1} - x\right)^m}{\left[\frac{V_1}{V_2} c_{red_2} - \frac{p}{m}\left(\frac{V_2 - V_1}{V_2} c_{ox_1} - x\right)\right]^p x^m} = 10^{\frac{mp(E_{01} - E_{02})}{0{,}058}}. \qquad \text{(III.16)}$$

Rezultă deci o ecuație de ordinul $m + p$ din care x se poate calcula prin aproximații succesive.

La punctul de echivalență, potențialul se calculează cu ajutorul formulei (III.14), deci: $E_{100\%} = \frac{pE_{01} + mE_{02}}{m + p}$.

După punctul de echivalență considerînd că reacția redox nu este totală se poate scrie:

$$[red_2] = x,\ [ox_2] = \frac{V_1}{V_2} c_{red_2} - x,\ [red_1] = \frac{m}{p}[ox_2] = \frac{m}{p}\left(\frac{V_1}{V_2} c_{red_2} - x\right)$$

și

$$[ox_1] = \frac{V_2 - V_1}{V_2} c_{ox_1} - \frac{m}{p}\left(\frac{V_1}{V_2} c_{red_2} - x\right) (V_2 > V_{100\%}),$$

astfel încît:

$$E = E_{0_1} + \frac{0{,}058}{p} \lg \frac{p(V_2 - V_1)c_{ox_1} - m(V_1 c_{red_2} - xV_2)}{m(V_1 c_{red_2} - xV_2)}. \qquad \text{(III.17)}$$

Pentru a calcula valoarea potenţialului în aceste condiţii este necesar deci să cunoaştem pe x. În acest scop se pleacă de asemenea de la expresia constantei de echilibru:

$$K = \frac{\left(\frac{V_1}{V_2} c_{red_2} - x\right)^p \left[\frac{m}{p}\left(\frac{V_1}{V_2} c_{red_2} - x\right)\right]^m}{x^p \left[\frac{V_2 - V_1}{V_2} c_{ox_1} - \frac{m}{p}\left(\frac{V_1}{V_2} c_{red_2} - x\right)\right]^m} = 10^{\frac{mp(E_{0_1} - E_{0_2})}{0{,}058}}. \qquad \text{(III.18)}$$

Rezultă deci o ecuaţie de ordinul $m + p$ din care x se poate calcula prin aproximaţii succesive.

Departe după punctul de echivalenţă reacţia se poate considera practic totală, încît se poate scrie:

$$[red_1] = \frac{m}{p} \frac{V_1}{V_2} c_{red_2} \text{ şi } [ox_1] = \frac{V_2 - V_1}{V_2} c_{ox_1} - \frac{m}{p} \frac{V_1}{V_2} c_{red_2},$$

încît:

$$E = E_{0_1} + \frac{0{,}058}{p} \lg \frac{p(V_2 - V_1)c_{ox_1} - mV_1 c_{red_2}}{mV_1 c_{red_2}}. \qquad \text{(III.19)}$$

Să calculăm acum valorile potenţialelor în jurul punctului de echivalenţă, $(100 \pm e)\%$, pentru $e = 1\%$ şi $e = 0{,}1\%$, în cazul titrării: $Fe^{2+} + Ce^{4+}$, considerînd:

$$E_{0_1} = 1{,}44 \text{ V}, \quad E_{0_2} = 0{,}78 \text{ V}, \quad c_{Fe^{2+}} = 10^{-1}\, m, \quad c_{Ce^{4+}} = 10^{-1}\, m,$$
$$V_1 = 100 \text{ ml}, \ (V_{ech} = 200 \text{ ml}).$$

Pentru $e = -1\%$, $V_2 = 199$ ml şi din formula (III.15) rezultă:

$$E_{99\%} = 0{,}78 + 0{,}058 \lg \frac{99 \cdot 10^{-1}}{100 \cdot 10^{-1} - 99 \cdot 10^{-1}} = 0{,}896 \text{ V}.$$

Considerînd că reacţia nu este totală, din formula (III.16) rezultă $x = 2{,}3 \cdot 10^{-11}$, iar din formula (III.15'):

$$E_{99\%} = 0{,}78 + 0{,}058 \lg \frac{99 \cdot 10^{-1} - 4{,}6 \cdot 10^{-9}}{100 \cdot 10^{-1} - (99 \cdot 10^{-1} - 4{,}6 \cdot 10^{-9})} = 0{,}896 \text{ V},$$

deci practic aceeaşi valoare.

În tabela 77 sînt trecute valorile E şi x pentru diferite stadii ale titrării din jurul punctului de echivalenţă atît în cazul titrării $Fe^{2+} + Ce^{4+}$ cît şi pentru acela al titrării $Fe^{2+} + VO_2^+$, în aceleaşi condiţii.

Tabela 77

(100 − e)%	$Fe^{2+} + Ce^{4+}$ $E_{0_1} = 1{,}44$ V, $E_{0_2} = 0{,}78$ V $K = 2{,}4 \cdot 10^{11}$			$Fe^{2+} + VO_2^+$ $E_{0_1} = 1{,}02$ V, $E_{0_2} = 0{,}78$ V $K = 1{,}4 \cdot 10^{4}$		
	E(V)		x	E(V)		x
	(III.15) şi (III.19)	(III.15') şi (III. 17)		(III.15) şi (III.19)	(III.15') şi (III.17)	
99	0,896	0,896	$2{,}3 \cdot 10^{-11}$	0,896	0,894	$3{,}62 \cdot 10^{-5}$
99,9	0,954	0,954	$3{,}71 \cdot 10^{-10}$	0,954*	0,989	$4{,}08 \cdot 10^{-4}$
100	1,110	1,110		0,900	0,900	
100,1	1,266	1,266	$3{,}71 \cdot 10^{-10}$	0,846*	0,902	$4{,}08 \cdot 10^{-4}$
101	1,324	1,324	$2{,}3 \cdot 10^{-11}$	0,904	0,906	$3{,}62 \cdot 10^{-5}$
	$\Delta E_{\pm 1\%} = 0{,}428$ V $\Delta E_{\pm 0{,}1\%} = 0{,}312$ V	$\Delta E_{\pm 1\%} = 0{,}428$ V $\Delta E_{\pm 0{,}1\%} = 0{,}312$ V		$\Delta E_{\pm 1\%} = 0{,}08$ V	$\Delta E_{\pm 1\%} = 0{,}012$ V $\Delta E_{\pm 0{,}1\%} = 0{,}004$ V	

* valori absurde

După cum se observă din datele acestui tabel în cazul titrărilor pentru care $K \sim 10^5$, la calculul corect al potenţialelor în imediata vecinătate a punctului de echivalenţă este neapărat nevoie să se ţină cont de existenţa echilibrului de reacţie (reacţie parţială).

În continuare, considerînd $K \geqslant 10^7$ şi $c_{red_2} = c_{ox_1}$, în tabela 78 sînt indicate valorile generale ale potenţialelor pentru diferite momente ale titrării bazate pe reacţia: $p\ red_2 + m\ ox_1 \rightleftharpoons p\ ox_2 + m\ red_1$.

În cazul unei asemenea titrări, odată cu adaosul soluţiei oxidantului ox_1, potenţialul va creşte şi variaţia de potenţial ΔE pentru precizia de $\pm 0{,}1\%$ [$E_{(100+e)\%} - E_{(100-e)\%}$ deci $E_{(100{,}1\%} - E_{99{,}9\%}$], va fi:

$$\Delta E = \left(E_{0_1} - \frac{0{,}174}{p}\right) - \left(E_{0_2} + \frac{0{,}174}{m}\right) \qquad \text{(III.20)}$$

şi deci:

$$(\Delta E)_{\pm 0{,}1\%} = E_{0_1} - E_{0_2} - 0{,}174\left(\frac{1}{p} + \frac{1}{m}\right). \qquad \text{(III.20')}$$

Pentru precizia de $\pm 1\%$, ($E_{101\%} - E_{99\%}$),

$$(\Delta E)_{\pm 1\%} = E_{0_1} + E_{0_2} - 0{,}116\left(\frac{1}{p} + \frac{1}{m}\right). \qquad \text{(III.21)}$$

Scanned with OKEN Scanner

Tabela 78

Valorile generale ale potențialelor pentru diferite momente ale titrării reducătorilor cu oxidanți ($p\,red_2 + m(x_1 \rightleftharpoons p\,ox_2 + m\,red_1)$)

Soluție oxidant adăugată, în %	$\frac{[ox]}{[red]}$	$E = E_0 + \frac{0{,}058}{x} \lg \frac{[ox]}{[red]}$	Observații
10	$1{,}11 \cdot 10^{-1}$	$E_{0_2} - \frac{0{,}055}{m}$	
20	$2{,}50 \cdot 10^{-1}$	$E_{0_2} - \frac{0{,}035}{m}$	
50	1	E_{0_2}	
80	4	$E_{0_2} + \frac{0{,}035}{m}$	
90	9,01	$E_{0_2} + \frac{0{,}055}{m}$	$red_2 \rightleftharpoons ox_2 + me$; $x = m$
99	99	$E_{0_2} + \frac{0{,}116}{m}$	
99,9	10^3	$E_{0_2} + \frac{0{,}174}{m}$	
100	$\sqrt[m+p]{K}$ și $\frac{1}{\sqrt[m+p]{K}}$	$\frac{pE_{0_1} + mE_{0_2}}{m+p}$	$red_2 \rightleftharpoons ox_2 + me$; $ox_1 + pe \rightleftharpoons red_1$
100,1	10^{-3}	$E_{0_1} - \frac{0{,}174}{p}$	
101	10^{-2}	$E_{0_1} - \frac{0{,}116}{p}$	$x = p\,ox_1 + pe \rightleftharpoons red_1$; $x = p$
110	10^{-1}	$E_{0_1} - \frac{0{,}058}{p}$	
150	$5 \cdot 10^{-1}$	$E_{0_1} - \frac{0{,}017}{p}$	
200	1	E_{0_1}	

Curba de titrare va fi simetrică numai dacă $m = p$, deci numai în acest caz $\Delta E_{(100+\varepsilon)\%} = \Delta E_{(100-\varepsilon)\%}$. Dacă $m \neq p$, curba de titrare va fi asimetrică și anume cînd $m > p$, $\Delta E_{(100+\varepsilon)\%} > \Delta E_{(100-\varepsilon)\%}$. Cînd $m < p$, $\Delta E_{(100+\varepsilon)\%} < \Delta E_{(100-\varepsilon)\%}$.

În tabela 79 sînt trecute valorile potențialelor pentru diferite momente ale titrării unei soluții de Fe^{2+} cu o soluție de Ce^{4+}, iar în tabela 80 sînt

Tabela 79

Valorile potenţialelor pentru diferite momente ale titrării unei soluţii de Fe^{2+} cu o soluţie de Ce^{4+}

Soluţie Ce^{4+} adăugată, în %	$\frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]}$ până la 100% $\frac{[Ce^{4+}]}{[Ce^{3+}]}$ după 100%	*E* în V	Observaţii
10	$1{,}11 \cdot 10^{-1}$	0,725	
20	$2{,}50 \cdot 10^{-1}$	0,745	
50	1	0,780	
80	4	0,815	
90	9,01	0,835	Pentru precizia de ±0,1% $\Delta E = 0{,}312$ V
99	99	0,896	
99,9	10^3	0,954	Pentru precizia de ±1%, $\Delta E = 0{,}428$ V
100	$4{,}95 \cdot 10^5$ şi $2{,}02 \cdot 10^{-6}$	1,110	
100,1	10^{-3}	1,266	
101	10^{-2}	1,324	
110	10^{-1}	1,382	
150	$5 \cdot 10^{-1}$	1,423	
200	1	1,440	

Tabela 80

Valorile potenţialelor pentru diferite momente ale titrării unei soluţii de Fe^{2+} cu o soluţie de MnO_4^-

Soluţie MnO_4^- adăugată, în %	$\frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]}$ până la 100% $\frac{[MnO_4^-]}{[Mn^{2+}]}$ după 100%	*E* în V	Observaţii
10	$1{,}11 \cdot 10^{-1}$	0,725	
20	$2{,}50 \cdot 10^{-1}$	0,745	
50	1	0,780	
80	4	0,815	
90	9,01	0,835	Pentru precizia de ±0,1% $\Delta E = 0{,}511$ V
99	99	0,896	
99,9	10^3	0,954	Pentru precizia de ±1% $\Delta E = 0{,}581$ V
100	$2{,}21 \cdot 10^{10}$ şi $4{,}52 \cdot 10^{-11}$	1,380	
100,1	10^{-3}	1,465	
101	10^{-2}	1,477	
110	10^{-1}	1,488	
150	$5 \cdot 10^{-1}$	1,497	
200	1	1,500	

trecute valorile potenţialelor pentru diferite momente ale titrării unei soluţii de Fe^{2+} cu o soluţie de MnO_4^-.

Figura 50 reprezintă curba de titrare a sării feroase cu soluţia cerică.

Figura 51 reprezintă curba de titrare a sării feroase cu permanganat.

Scanned with OKEN Scanner

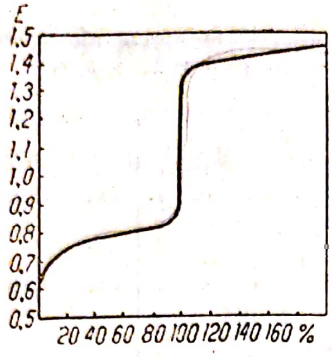


Fig. 50. curba de titrare a sării feroace cu soluţie cerică

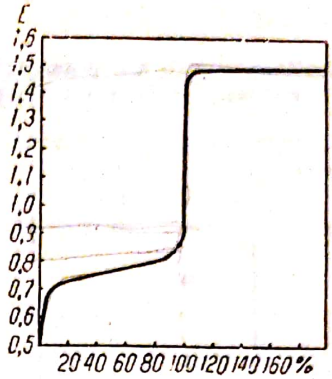


Fig. 51. Curba de titrare a sării feroase cu permanganat.

Atît din forma curbelor de titrare, cît şi din datele celor două tabele, reiese clar că dacă pentru sesizarea punctului de echivalenţă se foloseşte un indicator redox, titrarea va fi cu atît mai exactă, cu cît diferenţa între potenţialele normale redox ale celor două sisteme redox va fi mai mare.

2. **Titrarea unui oxidant cu soluţia unui reducător.** Pînă la punctul de echivalenţă potenţialul se poate calcula considerînd sistemul $ox_1 + pe \rightleftharpoons red_1$ şi dacă $K \geqslant 10^7$, se foloseşte formula (III. 19). Dacă $K < 10^7$ se foloseşte formula (III.17).

După punctul de echivalenţă, cînd $K \geqslant 10^7$, potenţialul se calculează cu formula (III.15), respectiv cu formula (III.15') cînd $K < 10^7$.

Considerînd $K \geqslant 10^7$ şi $c_{ox_1} = c_{red_2}$, în tabela 81 sînt trecute valorile generale ale potenţialelor pentru diferite momente ale titrării.

În cazul unei asemenea titrări, odată cu adaosul soluţiei reducătorului red_2, potenţialul va scădea şi diferenţa de potenţial ΔE pentru precizia de $\pm 0{,}1\%$ va fi:

$$(\Delta E)_{\pm 0,1} = \left(E_{0_1} - \frac{0{,}174}{p}\right) - \left(E_{0_2} + \frac{0{,}174}{m}\right) = E_{0_1} - E_{0_2} - 0{,}174\left(\frac{1}{p} + \frac{1}{m}\right) \quad \text{(III.20')}$$

şi pentru o precizie de $\pm 1\%$,

$$(\Delta E)_{\pm 1\%} = E_{0_1} - E_{0_2} - 0{,}116\left(\frac{1}{p} + \frac{1}{m}\right). \quad \text{(III.21')}$$

Şi în acest caz, curba de titrare va fi simetrică numai dacă $m = p$, deci numai în acest caz $\Delta E_{(100+\varepsilon)\%} = \Delta E_{(100-\varepsilon)\%}$. Dacă $m \neq p$, curba de titrare va fi asimetrică şi anume cînd $m > p$, $\Delta E_{(100+\varepsilon)\%} < \Delta E_{(100-\varepsilon)\%}$. Cînd $m < p$, $\Delta E_{(100+\varepsilon)\%} > \Delta E_{(10-0\varepsilon)\%}$.

Tabela 81

Valorile generale ale potențialelor pentru diferite momente ale titrării oxidanților cu reducători ($m\ ox_1 + p\ red_2 \rightleftharpoons m\ red_1 + p\ ox_2$)

Soluție reducător adăugată, în %	$\frac{[ox]}{[red]}$	$E = E_0 + \frac{0{,}058}{x} \lg \frac{[ox]}{[red]}$	Observații
10	9	$E_{0_1} + \frac{0{,}055}{p}$	$ox_1 + pe \rightleftharpoons red_1$ $x = p$
20	4	$E_{0_1} + \frac{0{,}035}{p}$	
50	1	E_{0_1}	
80	$2{,}5 \cdot 10^{-1}$	$E_{0_1} - \frac{0{,}035}{p}$	
90	$1{,}11 \cdot 10^{-1}$	$E_{0_1} - \frac{0{,}055}{p}$	
99	$1{,}01 \cdot 10^{-2}$	$E_{0_1} - \frac{0{,}116}{p}$	
99,9	10^{-3}	$E_{0_1} - \frac{0{,}174}{p}$	
100	$\frac{1}{\sqrt[m+p]{K}}$ și $\sqrt[m+p]{K}$	$\frac{pE_{0_1} + mE_{0_2}}{m+p}$	$ox_1 + pe \rightleftharpoons red_1$ $ox_2 + me \rightleftharpoons red_2$
100,1	10^{3}	$E_{0_2} + \frac{0{,}174}{m}$	$ox_2 + me \rightleftharpoons red_2$ $x = m$
101	10^{2}	$E_{0_2} + \frac{0{,}116}{m}$	
110	10	$E_{0_2} + \frac{0{,}058}{m}$	
150	2	$E_{0_2} + \frac{0{,}017}{m}$	
200	1	E_{0_2}	

În tabela 82 sînt indicate valorile potențialelor pentru diferite momente ale titrării unei soluții de Fe^{3+} cu soluție de Sn^{2+}, iar în tabela 83 sînt indicate valorile potențialelor pentru diferite momente ale titrării unei soluțiie de Fe^{3+} cu o soluție de Ti^{3+}.

Figura 52 reprezintă curba de titrare a sării ferice cu soluție stanosă.

Figura 53 reprezintă curba de titrare a sării ferice cu soluție titanoasă.

Scanned with OKEN Scanner

Tabela 82

Valorile potențialelor pentru diferite momente ale titrării unei soluții de Fe^{3+} cu o soluție de Sn^{2+}

Soluția Sn^{2+} adăugată, în %	$\frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]}$ până la 100% $\frac{[Sn^{4+}]}{[Sn^{2+}]}$ după 100%	*E* în V	Observații
10	9	0,725	
20	4	0,705	
50	1	0,670	
80	$2,5 \cdot 10^{-1}$	0,635	Pentru precizia de $\pm 0,1\%$
90	$1,11 \cdot 10^{-1}$	0,615	$\Delta E = 0,259$ V
99	$1,01 \cdot 10^{-2}$	0,554	
99,9	10^{-3}	0,496	Pentru precizia de $\pm 1\%$,
100	$1,05 \cdot 10^{-6}$ și $9,48 \cdot 10^{5}$	0,323	$\Delta E = 0,346$ V
100,1	10^{3}	0,237	
101	10^{2}	0,208	
110	10	0,179	
150	2	0,159	
200	1	0,150	

Tabela 83

Valorile potențialelor pentru diferite momente ale titrării unei soluții de Fe^{3+} cu o soluție de Ti^{3+}

Soluție Ti^{3+} adăugată, în %	$\frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]}$ până la 100% $\frac{[Ti^{4+}]}{[Ti^{3+}]}$ după 100%	*E* în V	Observații
10	9	0,725	
20	4	0,705	
50	1	0,670	
80	$2,5 \cdot 10^{-1}$	0,635	Pentru precizia de $\pm 0,1\%$
90	$1,11 \cdot 10^{-1}$	0,615	$\Delta E = 0,292$ V
99	$1,01 \cdot 10^{-2}$	0,554	
99,9	10^{-3}	0,496	
100	$3,04 \cdot 10^{-6}$ și $3,29 \cdot 10^{5}$	0,350	Pentru precizia de $\pm 1\%$
100,1	10^{3}	0.204	$\Delta E = 0,408$ V
101	10^{2}	0,146	
110	10	0,088	
150	2	0,047	
200	1	0,030	

Scanned with OKEN Scanner

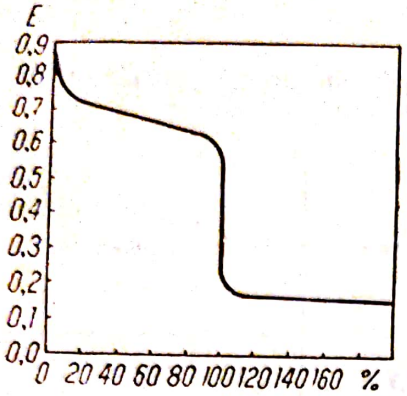


Fig. 52. Curba de titrare a sării ferice cu soluție stanoasă.

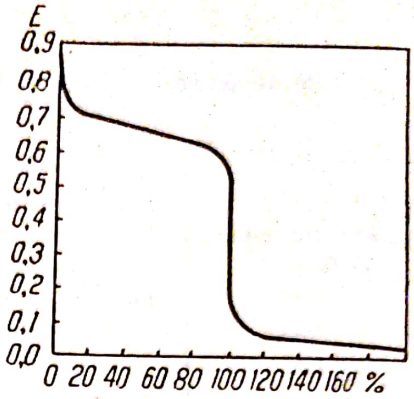


Fig. 53. Curba de titrare a sării ferice cu soluție titanoasă.

p. Titrarea amestecurilor de reducători

Dacă soluția oxidant ox_1 se adaugă într-o soluție care conține un amestec de reducători red_2 și red_3, atunci oxidantul ox_1 va reacționa cu ambii reducători, astfel încît raportul concentrațiilor $\frac{[ox_2]}{[red_2]}$ și $\frac{[ox_3]}{[red_3]}$ în fiecare moment al titrării va avea o astfel de valoare, încît potențialele celor două sisteme:

$$ox_2 + me \rightleftharpoons red_2 \text{ și } ox_3 + ne \rightleftharpoons red_3,$$

vor fi egale, și deci totdeauna în soluție:

$$E = E_{0_2} + \frac{0{,}058}{m} \lg \frac{[ox_2]}{[red_2]} = E_{0_3} + \frac{0{,}058}{m} \lg \frac{[ox_3]}{[red_3]},$$

$$E_{0_2} < E_{0_3}.$$

Este necesar să se calculeze care este concentrația de red_3 ce se mai găsește în soluție la potențialul de echivalență pentru reacția dintre ox_1 și red_2 deci pentru reacția:

$$m\, ox_1 + p\, red_2 \rightleftharpoons m\, red_1 + p\, ox_2,$$

adică, de fapt, să se calculeze cantitatea de reactiv consumată și de către red_3 în reacția:

$$n\ ox_1 + p\, red_3 \rightleftharpoons n\, red_1 + p\, ox_3.$$

Pentru reacția dintre ox_1 și red_2, potențialul la echivalență va fi:

$$E'_e = \frac{pE_{0_1} + mE_{0_2}}{p + m}$$

și deci la acest potențial:

$$E'_e = E_{0_3} + \frac{0{,}058}{n} \lg \frac{[ox_3]}{[red_3]},$$

de unde:

$$\frac{[ox_3]}{[red_3]} = 10^{\frac{n(E_e - E_{0_3})}{0{,}058}}.$$

Dacă la începutul titrării, reducătorul red_3 se afla în volumul V_1 și în concentrația c_3, atunci la sfîrșitul titrării, cînd se găsește în volumul V_2 de soluție, va avea concentrația x și deci $[ox_3] = \frac{V_1 c_3}{V_2} - x$, astfel, încît după înlocuirea în formula de mai sus, la potențialul de echivalență, în titrarea red_2 cu ox_1:

$$\frac{\frac{V_1 c_3}{V_2} - x}{x} = 10^{\frac{n(E'_e - E_{0_3})}{0{,}058}},$$

de unde:

$$x = \frac{V_1 c_3}{V_2\left(1 + 10^{\frac{n(E'_e - E_{0_3})}{0{,}058}}\right)} = [red_3] \text{ neoxidat la } E'_e.$$

La începutul titrării, red_3 se găsea în cantitate de $\frac{V_1 c_3}{1\,000}$ moli, iar la punctul de echivalență la titrarea red_2 cu ox_1 se găsește în cantitate de $\frac{V_2 x}{1\,000}$ moli și deci cantitatea de red_3 care s-a oxidat consumînd din soluția oxidantului ox_1 este:

$$a = \frac{V_1 c_3}{1\,000} - \frac{V_2 x}{1\,000} = \frac{1}{1\,000}(V_1 c_3 - V_2 x),$$

care după înlocuirea lui x cu valoarea sa devine:

$$a = \frac{V_1 c_3}{1\,000}\left[\frac{10^{\frac{n(E'_e - E_{0_3})}{0{,}058}}}{1 + 10^{\frac{n(E'_e - E_{0_3})}{0{,}058}}}\right] \text{ moli},$$

în care a este cantitatea de red_3 (moli) care a fost oxidată.

Inițial, în soluție s-au găsit $\frac{V_1 c_2}{1\,000}$ moli red_3, încît pentru *gradul de oxidare* β al red_3 se va obține formula:

$$\beta_{red_3} = 100 \left[\frac{10^{\frac{n(E'_e - E_{0_2})}{0,058}}}{1 + 10^{\frac{n(E'_e - E_{0_2})}{0,058}}} \right] \%. \qquad \text{(III.22)}$$

Considerînd amestecul de Ti^{3+} și Fe^{2+} în titrarea cu Ce^{4+}, pentru sistemele: $Ti^{4+} + e \rightleftharpoons Ti^{3+}$, $E_{0_2} = 0,03$ V (în soluție n de HCl) $m = 1$; $Fe^{3+} + e \rightleftharpoons Fe^{2+}$, $E_{0_2} = 0,67$ V (în soluție n de HCl), $n = 1$; $Ce^{4+} + e \rightleftharpoons Ce^{3+}$, $E_{0_1} = 1,28$ V (în soluție n de HCl) $p = 1$. Inițial, volumul soluției este 50 ml $= V_1$, iar la potențialul de echivalență, pentru titrarea Ti^{3+} cu Ce^{4+} volumul este de 70 ml $= V_2$; la început $[Ti^{3+}] = 10^{-1}$, $[Fe^{2+}] = 5 \cdot 10^{-2}$.

Potențialul de echivalență pentru titrarea Ti^{3+} cu Ce^{4+} va fi:

$$E'_e = \frac{0,03 + 1,28}{2} = 0,655 \text{ V}$$

și

$$a = \frac{50 \cdot 5 \cdot 10^{-2}}{1\,000} \cdot \frac{0,551}{1,551} = 8,88 \cdot 10^{-4} \text{ moli } Fe^{2+} \text{ oxid de } Ce^{4+}.$$

Prin urmare, gradul de oxidare a Fe^{2+} cu Ce^{4+} va fi:

$$\beta_{Fe^{2+}} = 100 \cdot \frac{0,551}{1.551} = 35,5\%.$$

Pentru un amestec de Sn^{2+} și Fe^{2+}, în care $[Sn^{2+}] = [Fe^{2+}] = 10^{-1}$ și $V_1 = 50$ ml, deoarece $m = 2$ și $n = 1$, la primul punct de echivalență:

$$E'_e = \frac{1,28 + 2 \cdot 0,15}{3} = 0,527 \text{ V}.$$

și

$$a = \frac{50 \cdot 5 \cdot 10^{-1}}{1\,000} \cdot \frac{0\,00342}{1,00342} = 1,7 \cdot 10^{-5} \text{ moli } Fe^{2+} \text{ oxidat de } Ce^{4+}.$$

Prin urmare, *gradul de oxidare* a Fe^{2+} cu Ce^{4+} va fi:

$$\beta_{Fe^{2+}} = 100 \cdot \frac{0,00342}{1,00342} = 0,34\%.$$

La al doilea punct de echivalență:

$$E''_e = \frac{0,67 + 1,28}{2} = 0,975 \text{ V}.$$

În tabela 84 sînt trecute valorile potenţialelor pentru diferite momente ale titrării unui amestec de Sn^{2+} şi Fe^{2+} cu soluţie de Ce^{4+}, iar în figura 54 este reprezentată curba de titrare corespunzătoare.

Tabela 84

Valorile potenţialelor pentru diferite momente ale titrării unui amestec de Sn^{2+} şi Fe^{2+} cu Ce^{4+}

%	1	10	50	90	99	100	101	110	150	190	199	20	201	210	250
E în V	0,034	0,122	0,150	0,178	0,208	0,527	0,554	0 615	0,670	0,725	0,789	0,975	1,164	1,222	1,263
ΔE	→ |					0,346		|←——→|			0,378	|←		

Este de notat că în acest caz, la primul punct de echivalenţă, deşi $m > p$, $\Delta E_{(100+\varepsilon)\%} < \Delta E_{(100-\varepsilon)\%}$ şi aceasta desigur din cauză că imediat după primul punct de echivalenţă în soluţie nu se află exces de Ce^{4+}, ci Fe^{2+}.

r. Titrarea amestecurilor de oxidanţi

Se va considera titrarea unui amestec de ox_2 şi ox_3 cu soluţia reducătorului red_1. Sistemele redox corespunzătoare sînt următoarele:

$$ox_2 + me \rightleftharpoons red_2;$$

$$ox_3 + ne \rightleftharpoons red_3 \text{ şi } ox_1 + pe \rightleftharpoons red_1$$

$$E_{0_2} > E_{0_3}.$$

La punctul de echivalenţă:

$$E'_e = \frac{pE_{0_1} + mE_{0_2}}{p + m}$$

şi deci la acest potenţial:

$$E'_e = E_0 + \frac{0{,}058}{n} \lg \frac{[ox_3]}{[red_3]},$$

de unde:

$$\frac{[ox_3]}{[red_3]} = 10^{\frac{p(E'_e - E_{0_3})}{0{,}058}}.$$

Dacă la începutul titrării, oxidantul ox_3 se află în volumul V_1 şi în concentraţia c_3,

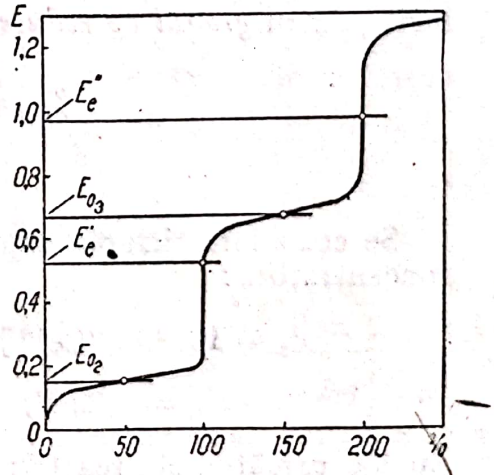


Fig. 54. Curba de titrare cu Ce^{4+} a unui amestec de Sn^{2+} şi Fe^{2+}

atunci la sfîrşitul titrării, cînd se găseşte în volumul V_2 de soluţie, va avea concentraţia x şi deci $[red_3] = \frac{V_1 c_3}{V_2} - x$, astfel încît, după înlocuire în formula de mai sus, la potenţialul primului punct de echivalenţă, vom avea:

$$\frac{x}{\frac{V_1 c_3}{V_2} - x} = 10^{\frac{n(E'_e - E_{0_3})}{0{,}058}},$$

de unde:

$$x = \frac{V_1 c_3 \cdot 10^{\frac{n(E'_e - E_{0_3})}{0{,}058}}}{V_2\left(1 + 10^{\frac{n(E'_e - E_{0_3})}{0{,}058}}\right)} = [ox_2] \text{ neoxidat la } E'.$$

La începutul titrării, ox_3 se găsea în cantitatea de $\frac{V_1 c_3}{1\,000}$ moli, iar la E'_e, în cantitatea de $\frac{V_2 \cdot x}{1\,000}$ moli şi deci cantitatea de ox_3 care s-a redus este,

$$a = \left(\frac{V_1 \cdot c_3}{1\,000} - \frac{V_2 x}{1\,000}\right) \text{ moli şi care,}$$

după înlocuirea lui x cu valoarea sa, devine:

$$a = \frac{V_1 c_3}{1\,000\left(1 + 10^{\frac{n(E'_e - E_{0_3})}{0{,}058}}\right)} \text{ moli,}$$

încît pentru *gradul de reducere* β a ox_3 se obţine formula:

$$\beta_{ox_3} = 100 \frac{1}{1 + 10^{\frac{n(E'_e - E_{0_3})}{0{,}058}}} \%. \qquad \text{(III.23)}$$

Se consideră titrarea amestecului de Ce^{4+} şi Fe^{3+} în HCl n, cu Sn^{2+} în concentraţiile:

$$c_2 = 10^{-2} = [Ce^{4+}],\ c_3 = 10^{-1} = [Fe^{3+}] \text{ şi } V_1 = 50 \text{ ml.}$$

$$E_{0_3} = 1{,}28 \text{ V},\quad E_{0_2} = 0{,}67 \text{ V} \text{ şi } E_{0_1} = 0{,}15 \text{ V.}$$

Au loc următoarele reacţii:

$$2Ce^{4+} + Sn^{2+} \rightleftharpoons 2Ce^{3+} + Sn^{4+} \text{ şi } 2Fe^{3+} + Sn^{2+} \rightleftharpoons 2Fe^{2+} + Sn^{4+},$$

Scanned with OKEN Scanner

deci $m = 1, n = 1$. La primul punct de echivalenţă:

$$E'_e = \frac{1{,}28 + 2 \cdot 0{,}15}{3} = 0{,}527 \text{ V},$$

încît $a = 4{,}98 \cdot 10^{-3}$ moli,

iar $\beta_{Fe^{3+}} = 99{,}6\%$.

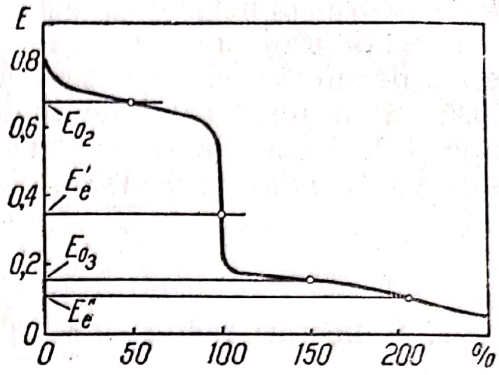


Fig. 55. Curba de titrare cu Ti^{3+} a unui amestec de Fe^{3+} şi Sn^{4+}.

Se consideră acum titrarea unui amestec de Fe^{3+} şi Sn^{4+} în HCl n, cu Ti^{3+} în concentraţiile:

$$c_2 = 10^{-1} = [Fe^{3+}],$$

$c_3 = 5 \cdot 10^{-2} = [Sn^{2+}]$ şi $V_1 = 50$ ml.

$$E_{0_3} = 0{,}67 \text{ V}, \; E_{0_2} = 0{,}15 \text{ V şi } E_{0_1} = 0{,}03 \text{ V}.$$

Au loc următoarele reacţii:
$Fe^{3+} + Ti^{3+} \rightleftharpoons Fe^{2+} + Ti^{4+}$ şi $Sn^{4+} + 2Ti^{3+} \rightleftharpoons Sn^{2+} + 2Ti^{4+}$, deci $m = 1$, $n = 2$.

La primul punct de echivalenţă:

$$E'_e = \frac{0{,}67 + 0{,}03}{2} = 0{,}35 \text{ V}$$

şi

$$\beta_{Sn^{4+}} = 100 \cdot \frac{1}{1 + 7{,}87 \cdot 10^6} = 1{,}3 \cdot 10^{-5} \%.$$

La al doilea punct de echivalenţă,

$$E''_e = \frac{0{,}03 + 2 \cdot 0{,}15}{3} = 0{,}11 \text{ V}.$$

În tabela 85 sînt trecute valorile potenţialelor pentru diferite momente ale titrării unui amestec de Fe^{3+} şi Sn^{4+} cu o soluţie de Ti^{3+}, iar în figura 55 este reprezentată curba de titrare corespunzătoare.

Tabela 85

Valorile potenţialelor pentru diferite momente ale titrării unui amestec de Fe^{3+} şi Sn^{4+} cu Ti^{3+}

%	1	10	50	90	99	100	101	110	150	190	200	210	250
E în V	0,786	0,725	0,670	0,615	0,554	0,350	0,208	0,178	0,150	0,122	0,11	0,088	0,047
ΔE	→					0,346		←	→			0,034	←

În jurul punctului de echivalenţă, $\Delta E = 0{,}346$ V, deci o variaţie mare a potenţialului; prin urmare, aşa cum s-a mai arătat, titrarea va fi deosebit de precisă şi de exactă (dacă indicatorul este bine ales). Se observă însă că în jurul celui de-al doilea punct de echivalenţă, ΔE este foarte mic şi deci titrarea în continuare a Sn^{4+} va fi însoţită de erori foarte mari sau va fi chiar imposibilă.

s. Indicatori redox

Indicatorii redox sînt substanţe care-şi modifică proprietăţile în funcţie de potenţialul soluţiei şi se pot deci folosi pentru observarea sfîrşitului unei titrări redox.

Pentru a putea fi utilizat cu succes, un indicator redox trebuie să îndeplinească următoarele condiţii, ca de altfel oricare indicator:

— să funcţioneze cu viteză mare ca un sistem reversibil, adică schimbarea de culoare să fie instantanee şi reversibilă şi

— să fie suficient de sensibil, pentru a nu fi nevoie să fie folosit în concentraţii mari; cu alte cuvinte, un indicator, redox nu trebuie să consume decît cantităţi minime de reactivi.

Indicatorii redox pot fi impărţiţi în mai multe clase, şi anume:

— de culoare (compuşi organici);
— reactivi ai ionilor;
— turbidimetrici şi
— fluorescenţi.

1. Indicatori redox de culoare (compuşi organici). Indicatorii redox de culoare sînt sisteme redox la care forma oxidată are o altă culoare decît forma redusă. Se poate scrie deci comportarea unui indicator redox în modul următor:

$$I_{ox} + ne \rightleftharpoons I_{red},$$

Expresia potenţialului pentru acest sistem va fi deci următoarea:

$$E = E_0 + \frac{0{,}058}{n} \lg \frac{[I_{ox}]}{[I_{red}]}, \qquad \text{(III.24)}$$

în care E_0 este potenţialul normal al indicatorului.

Intervalul de viraj al unui indicator redox este intervalul de potenţial în care indicatorul îşi modifică culoarea. În general, s-a constatat că ochiul observă schimbarea de culoare în intervalul de potenţial ale cărui limite corespund cu 9—10% indicator transformat (oxidat sau redus) şi cu 9—10% indicator netransformat (redus sau oxidat).

Scanned with OKEN Scanner

Dacă în soluție indicatorul este sub forma I_{ox}, ochiul va sesiza schimbarea de culoare cînd 9—10% s-a transformat în I_{red}, astfel încît $\frac{[I_{ox}]}{[I_{red}]} = \frac{91}{9} \approx 10$ și deci:

$$E_1 = E_0 + \frac{0{,}058}{n} \lg 10 = E_0 + \frac{0{,}058}{n}.$$

Schimbarea de culoare va putea fi sesizată pînă cînd 90—91% din I_{ox} a trecut în I_{red}, astfel încît $\frac{[I_{ox}]}{[I_{red}]} = \frac{9}{91} \approx 10^{-1}$ și deci:

$$E_2 = E_0 + \frac{0{,}058}{n} \lg 10^{-1} = E_0 - \frac{0{,}058}{n}.$$

Intervalul de viraj al unui indicator redox compus organic corespunde deci unui interval de potențial, ale cărui limite se găsesc de o parte și de cealaltă a potențialului normal al indicatorului cu $\frac{0{,}058}{n}$ V. Mărimea intervalului de viraj al unui indicator redox este deci de $2\frac{0{,}058}{n} = \frac{0{,}116}{n}$ V. Intervalul de viraj este cu atît mai îngust, cu cît indicatorul schimbă mai mulți electroni o dată cu oxidarea sau cu reducerea sa, însă cînd va crește și consumul de reactiv reducător sau oxidant.

Influența pH-ului asupra intervalului de viraj. Indicatorii redox compuși organici sînt acizi slabi sau baze slabe, și deci potențialul acestor sisteme depinde mult de gradul lor de disociere. Cum o dată cu variația concentrației ionilor de hidrogen, respectiv a pH-ului, se modifică și gradul de disociere al acestor indicatori, este evident că potențialul lor va fi modificat o dată cu modificarea pH-ului. Din acest motiv, pentru potențialul normal al unui indicator redox se poate scrie expresia:

$$E_0 = A + f(p\mathrm{H}), \qquad \text{(III.25)}$$

în care A este o constantă, iar $f(p\mathrm{H})$ este un termen care depinde de pH în sensul că pentru $p\mathrm{H} = 0$, $f(p\mathrm{H}) = 0$ și $E_0 = A$.

Termenul $f(p\mathrm{H})$ arată variația potențialului normal, în volți, pentru o variație a pH-ului cu o unitate, astfel încît se poate scrie:

$$f(p\mathrm{H}) = \frac{\Delta E}{\Delta p\mathrm{H}} \cdot p\mathrm{H} \text{ și deci } E_0 = A + \frac{\Delta E}{\Delta p\mathrm{H}} \cdot p\mathrm{H}. \qquad \text{(III.26)}$$

Luînd în considerare variația potențialului normal al indicatorilor organici o dată cu pH-ul, intervalul de viraj va fi cuprins între următoarele limite ale potențialului:

$$\left(E_0 + \frac{\Delta E}{\Delta p\mathrm{H}} \cdot p\mathrm{H}\right) - \frac{0{,}058}{n} \text{ și } \left(E_0 + \frac{\Delta E}{\Delta p\mathrm{H}} \cdot p\mathrm{H}\right) + \frac{0{,}058}{n},$$

E_0 fiind potențialul normal al indicatorului pentru $p\mathrm{H} = 0$.

Scanned with OKEN Scanner

În general, termenul $\frac{\Delta E}{\Delta pH}$ este o funcție de pH mai complicată, în sensul că valoarea sa depinde și de domeniul de pH.

Tabela 86 cuprinde o serie de indicatori redox de culoare și indică schimbarea de culoare în forma redusă și în forma oxidată.

Tabela 86

Schimbarea de culoare a indicatorilor redox în forma redusă și în forma oxidată

Indicatorul	E_0 în V la $pH = 0$	Culoarea indicatorului		Modul de întrebuințare
		forma redusă I_{red}	forma oxidată I_{ox}	
Indigocarmin	1,12	incolor	albastru	soluție apoasă 0,1%
Safranina T	0,24	incolor	roșu	idem
Roșu-neutral	0,24	incolor	roșu	idem
Acid indigomonosulfonic	0,26	incolor	albastru	idem
Fenosafranina	0,28	incolor	roșu	idem
Acid indigodisulfonic	0,29	incolor	albastru-roșiatic	idem
Acid indigotrisulfonic	0,33	incolor	albastru-roșiatic	idem
Acid indigotetrasulfonic	0,37	incolor	albastru-roșiatic	idem
Albastru-Nil	0,41	incolor	albastru	idem
Albastru de metilen	0,53	incolor	albastru	idem
Acid 1-naftol-2-sulfo-indofenolic	0,54	incolor	roșu	idem
Acid difenilbenzidin-sulfonic	0,58	galben deschis	violet	idem
2,6-Dibromfenol-indofenol	0,67	incolor	albastru	idem
Difenilamina	0,70	incolor	albastru violet	soluție 0,5% în H_2SO_4 20%
Difenilbenzidina	0,70	incolor	albastru-violet	idem
2,4-Diamino-difenilamina	0,70	incolor	roșu	idem
Acid difenilaminosulfonic	0,85	incolor	roșu-violet	Soluție apoasă 0,5%
p-Nitrofenilamina	0,85	incolor	roșu-violet	soluție 0,5% în H_2SO_4 20%
o-Toluidina	0,87	incolor	albastru	idem
Benzidina	0,92	incolor	albastru	idem
Erioglaucina A	1,00	verde	roșu	soluție apoasă 0,1%
p-Nitrodifenilamina	1,06	incolor	violet	soluție 0,5% în H_2SO_4 conc.
Acid N-fenilantranilic	1,08	incolor	violet	soluție 0,1% în Na_2CO_3 1%
Acid o, m'-difenilaminocarbonic	1,12	incolor	albastru-violet	soluție 0,5% în H_2SO_4 conc.
Acid o,o-difenilaminocarbonic	1,26	incolor	albastru-violet	idem

2. **Indicatori redox reactivi ai ionilor.** Indicatorii din această clasă sînt combinaţii complexe colorate ale unui cation cu un reactiv organic; cationul este un component al unui sistem redox reversibil. Modul de funcţionare al acestor indicatori redox se poate reprezenta astfel:

$$[MA_p]^{m+} - ne \rightleftharpoons M^{(m+n)+} + pA$$

sau

$$[MA_p]^{m+} - ne \rightleftharpoons [MA_p]^{(m+n)+}$$

sau

$$[MA_p]^{(m+n)+} + ne \rightleftharpoons M^{m+} + pA.$$

În fond sistemul redox este:

$$M^{(m+n)+} + ne \rightleftharpoons M^{m+},$$

iar A este un reactiv pentru unul din ionii acestui sistem reversibil şi deci culoarea se schimbă după cum se modifică şi concentraţia ionului respectiv, din cauza variaţiei potenţialului soluţiei.

Cei mai cunoscuţi indicatori redox reactivi ai ionilor sînt următorii:

o-Fenantrolina feroasă (feroina) [4] este o combinaţie complexă a *o*-fenantrolinei cu ionul feros: $[Fe(C_{12}H_8N_2)_3]^{2+}$; culoarea trece de la roşu (forma redusă), la albastru deschis (forma oxidată) pentru $E = 1{,}11$ V (în soluţie n de H_2SO_4), $E = 1{,}06$ (în soluţie $2n$ de HCl), $E = 1{,}13$ V (la pH $= 0{,}5$).

Se foloseşte o picătură dintr-o soluţie $2{,}5 \cdot 10^{-2} m$, pentru 100 ml lichid. Pentru a prepara soluţia indicatorului, se dizolvă 0,7 g $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ şi 1,5 g *o*-fenantrolină ($C_{12}H_8N_2 \cdot H_2O$), în 100 ml apă.

Nitrofenantrolina feroasă (nitroferoina) [5] $[Fe(C_{12}H_7O_2N_3)_3]^{2+}$ îşi schimbă culoarea de la roşu-violet (forma redusă), la albastru-verzui (forma oxidată) pentru $E = 1{,}26$ V (în soluţie n de H_2SO_4).

Soluţia indicatorului se prepară ca şi soluţia *o*-fenantrolinei feroase.

Dimetilglioxima feroasă aminată $[Fe(C_4H_7O_2N_2)_2(NH_3)_2]$ [6]. Culoarea trece de la roşu-rubiniu (forma redusă), la galben-brun (forma oxidată), la $E = 0{,}25$ V şi la pH $= 9$. Pentru 100 ml soluţie se folosesc 2—3 picături indicator, care se prepară astfel: la 4—5 ml soluţie alcoolică 1% de dimetilglioximă, se adaugă 1 ml soluţie $2 \cdot 10^{-2}\, m$ $FeSO_4$ şi 0,5 ml soluţie amoniac concentrat (25%). Se păstrează în flacon bine închis evitîndu-se contactul cu aerul.

Soluţia de amidon sau de iodură-amidon poate fi considerată ca un indicator din această clasă. Amidonul formează cu iodul elementar, în prezenţă de iodură, un compus de incluziune (clatrat) de culoare albastră [7,8]. Limita de diluţie, pentru o probabilitate a reacţiei pozitive de 99,7%, este de $1 : 2 \cdot 10^5$, corespunzător unei concentraţii în iod de 5 mg/l, respectiv $[I_2] = 2 \cdot 10^{-5}$ şi dacă $[I^-] \geqslant 4 \cdot 10^{-5}$. Dacă în soluţie $[I^-] = 10^{-2}$, poten-

ţialul la care soluţia de iodură-amidon se va colora din cauza reacţiei $2I^- - 2e \rightleftharpoons I_2$ va fi:

$$E = E_0 + \frac{0{,}058}{2} \lg \frac{[I_2]}{[I^-]^2} = 0{,}54 + 0{,}029 \lg \frac{2 \cdot 10^{-5}}{(10^{-2})^2} = 0{,}56 \text{ V}.$$

La aproximativ 0,90 V culoarea dispare, deoarece la acest potenţial iodul se oxidează practic integral la IO^- şi IO_3^-.

Aşadar intervalul de viraj al indicatorului amidon-iodură este între 0,56 V şi 0,90 V.

Pentru 100 ml soluţie se adaugă 5 ml soluţie apoasă 0,5% amidon şi 3—4 picături dintr-o soluţie $10^{-2}m$ de KI.

Soluţia de amidon se prepară în modul următor: se iau 5 g amidon şi cu puţină apă se face o suspensie care se adaugă într-un litru de apă adusă la fierbere. Se continuă fierberea pînă cînd soluţia devine clară, după care se răceşte şi se filtrează. Se păstrează în sticle de 50—100 ml, pentru a fi utilizată mai repede, ca să nu prindă mucegai din cauza germenilor care intră o dată cu deschiderea sticlei.

Pentru a împiedica formarea mucegaiului, soluţiei de amidon i se adaugă puţină soluţie 5% KI şi apoi se alcalinizează uşor, sau i se adaugă 10 mg HgI_2 (pentru un litru). Se mai poate stabiliza prin adaos de $AgNO_3$ (10^{-6}g/l) sau cu $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ (10^{-3}g/l).

α-Nafto-flavona (două picături soluţie alcoolică saturată pentru 100 ml lichid) cu iodul dă un compus de incluziune (clatrat) [9] colorat în albastru. Reacţia este mai sensibilă decît cu amidonul.

3. **Indicatorii redox turbidimetrici.** Aceşti indicatori sînt în general compuşi anorganici care se reduc la un anumit potenţial. De exemplu tetroxidul de osmiu OsO_4 se reduce pînă la bioxid de osmiu albastru-închis, după următoarea reacţie:

$$OsO_4 + 4H^+ + 4e \rightleftharpoons OsO_2 + 2H_2O, \quad E_0 = 0{,}96 \text{ V}.$$

Clorura aurică se reduce pînă la aur elementar roşu-purpuriu, după reacţia:

$$Au^{3+} + 3e \rightleftharpoons Au, \quad E_0 = 1{,}42 \text{ V}.$$

Acidul selenios se reduce la seleniu elementar de culoare roşie, după reacţia:

$$H_2SeO_3 + 4H^+ + 4e \rightleftharpoons Se + 3H_2O, \quad E_0 = 0{,}74 \text{ V}.$$

Se foloseşte şi seleniul elementar ca indicator redox la titrarea reducătorilor. În acest scop, soluţiei reducătorului care urmează a se titra cu un oxidant (de exemplu As^{3+} cu $KBrO_3$) i se adaugă cîteva picături dintr-o soluţie de H_2SeO_3: apare seleniul elementar sub forma unei suspensii de culoare roşie.

Scanned with OKEN Scanner

La sfîrşitul titrării soluţia se decolorează datorită oxidării seleniului după reacţia:

$$3Se + 2BrO_3^- + 3H_2O = 3H_2SeO_3 + 2Br^-.$$

4. **Indicatorii redox fluorescenţi.** Indicatorii din această clasă îşi schimbă fluorescenţa în funcţie de potenţial şi se folosesc mai ales în soluţii colorate, acolo unde ceilalţi indicatori redox nu se pot utiliza. Se lucrează la lumina ultravioletă; este necesar ca soluţia ce se titrează să nu aibă o fluorescenţă proprie care să o acopere pe aceea a indicatorului la sfîrşitul titrării.

Se dau ca exemplu cîţiva indicatori din această clasă:

Rodamina B se foloseşte în iodometrie, bromometrie şi permanganometrie. La apariţia iodului liber, fluorescenţa indicatorului dispare şi apare după ce iodul a fost redus la I^-. În prezenţa bromului, fluorescenţa roşie dispare, dar nu mai reapare la dispariţia bromului, prin reducerea la Br^-.

În prezenţă de permanganat, fluorescenţa roşie trece la o fluorescenţă verde.

Fluoresceina se foloseşte (în soluţie 0,1% sarea de sodiu în apă) în bromometrie şi bromatometrie; în prezenţa bromului, fluorescenţa verzuie trece în fluorescenţă brun-roşiatică.

α-Nafto-flavona se foloseşte în iodometrie, bromometrie şi bromatometrie (soluţie 0,2% în alcool, 2—3 picături). În prezenţa iodului şi a bromului liber, fluorescenţa puternic albastră dispare. În iodometrie se poate folosi la titrări în soluţii colorate, ceea ce prezintă un avantaj faţă de soluţia de amidon.

5. **Indicatorii redox ireversibili.** Condiţia reversibilităţii de funcţionare a indicatorilor este în general uşor de îndeplinit în cazul titrimetriei prin neutralizare, prin precipitare şi prin complexare. În cazul titrimetriei redox, unde multe reacţii necesită o energie de activare apreciabilă, condiţia reversibilităţii cu viteză mare este uneori mai greu de îndeplinit.

Din aceste motive, singurul capitol al titrimetriei în care se face apel la indicatori ireversibili, este cel al volumetriei prin reacţii redox. În practica analitică se folosesc o serie de asemenea indicatori ca: metiloranjul [9], roşu de metil, indigocarminul etc. Pentru explicarea mecanismului de funcţionare a acestor indicatori, se consideră reacţia următoare:

$$3M^{3+} + BrO_3^- + 6H^+ = 3M^{5+} + Br^- + 3H_2O, \qquad (1)$$

($M^{3+} = Sb^{3+}$, As^{3+}, dar poate fi un alt cation oxidabil, de exemplu Tl^+).

Titrarea se face în prezenţa unuia din indicatorii mai sus amintiţi în mediu de HCl.

Reacţia globală se petrece în mai multe etape. La începutul titrării are loc rapid oxidarea M^{3+} direct de către bromat:

$$3M^{3+} + BrO_3^- + 6H^+ = 3M^{5+} + Br^- + 3H_2O. \qquad (2)$$

Bromura formată din reacţia (2) reacţionează cu BrO_3^-, punînd brom elementar în libertate:

$$BrO_3^- + 5Br^- + 6H^+ = 3Br_2 + 3H_2O \qquad (3)$$

şi bromul elementar oxidează cu viteză mare M^{3+} la M^{5+}.

$$Br_2 + M^{3+} = 2Br^- + M^{5+}. \qquad (4)$$

Bromul elementar rezultat poate oxida ireversibil şi indicatorul conform următoarei scheme:

$$\text{Indicator colorat} + Br_2 = \text{Indicator decolorat} \qquad (5)$$

Exactitatea titrării depinde de raportul vitezelor reacţiilor (4) şi (5). Deoarece viteza reacţiei (4) este mare, exactitatea titrării depinde de viteza reacţiei (5). Dacă condiţiile sînt de aşa natură încît viteza reacţiei (5) este destul de mare, totuşi mult mai mică decît viteza reacţiei (4), indicatorul îşi va schimba culoarea înaintea punctului de echivalenţă. În alte condiţii, cînd viteza de schimbare a culorii este foarte mică, ar fi necesară adăugarea unui exces de bromat (brom) pînă la decolorarea indicatorului şi eroarea de titrare va fi în plus.

În general, viteza reacţiei de schimbare a culorii indicatorului depinde de $[H^+]$, de $[Br_2]$ şi de $[Br^-]$, deci şi exactitatea titrării depinde de aceşti factori. Astfel, în cazul titrării As^{3+} şi Sb^{3+} cu $KBrO_3$ în prezenţă de metiloranj, eroarea de titrare este minimă ($\pm 0{,}4\%$) numai dacă în apropierea punctului de echivalenţă $[H^+]^6[Br^-] = 0{,}4 - 1{,}2$.

În concluzie, mecanismul funcţionării acestor indicatori este în legătură cu vitezele celor două reacţii amintite: aceea de oxidare a cationului M^{n+} (viteză mare) şi aceea de oxidare ireversibilă (viteză mică) a indicatorului cu acelaşi oxidant [10, 11].

Trebuie menţionat că, de exemplu, metiloranjul funcţionează ca indicator redox ireversibil şi în cazul titrării $C_2O_4^{2-} + Ce^{4+}$ [12], deoarece în timp ce reacţia: $C_2O_4^{2-} + 2Ce^{4+} = 2CO_2 + 2Ce^{3+}$ se petrece cu viteză mare în HCl sau $HClO_4$, la 70°C, reacţia Ind_{ox} (roşu) $+ Ce^{4+} = Ind_{red}$ (incolor) $+ Ce^{3+}$, se petrece cu viteză lentă în aceleaşi condiţii.

Tabela 87 cuprinde o serie de indicatori redox ireversibili.

6. Indicarea sfîrşitului titrării (în titrimetria redox) fără consum de reactiv. S-a arătat că indicatorii redox trebuie să fie suficient de sensibili, deci să nu consume decît cantităţi minime de reactiv în vederea transformării lor. Mai ales la titrarea unei cantităţi mici de substanţă, şi consumul de reactiv necesar transformării vizibile a indicatorului poate aduce erori în analiză, dacă indicatorul este puţin sensibil.

Pentru a înţelege modul de funcţionare a unui indicator care nu consumă reactiv, se consideră cazul acidului selenios (al seleniţilor) la titrarea [13]:

$$3As^{3+} + BrO_3^- + 6H^+ = 3As^{5+} + Br^- + 3H_2O. \qquad (1)$$

Tabela 87

Indicatori redox ireversibili

Nr. crt.	Indicatorul	Modul de întrebuinţare	Modificarea culorii
1	Albastru de naftol	0,1—0,2 ml soluţie apoasă 0,1%	albastru-incolor
2	Albastru de xilenol	0,1 ml soluţie 0,1% în alcool 20%	albastru-incolor
3	Bordeaux	0,1—0,2 ml soluţie apoasă 0,1%	roşu-incolor
4	Brillant Ponceau 5R	0,1—0,2 ml soluţie apoasă 0,2%	roşu închis-incolor
5	Fuxina	0,1—0,2 ml soluţie apoasă 0,2%	galben roşcat-incolor
6	Indigocarmin	0,1—0,2 ml soluţie apoasă 0,1%	albastru-incolor
7	Metiloranj	0,1—0,2 ml soluţie apoasă 0,1%	roşu-incolor
8	Roşu de metil	0,1—0,2 ml soluţie apoasă 0,1%	roşu-incolor

Prin adaosul de H_2SeO_3 în soluţia clorhidrică de As^{3+}, are loc următoarea reacţie:

$$2As^{3+} + H_2SeO_3 + 4H^+ = 2As^{5+} + Se + 3H_2O \qquad (2)$$

o dată cu colorarea în roşu a soluţiei, datorită seleniului elementar. Pentru fiecare atom de Se ce apare, s-au oxidat patru echivalenţi de As^{3+}.

După ce tot As^{3+} rămas a fost oxidat cu BrO_3^- la As^{5+} [reacţia (1)], are loc următoarea reacţie care corespunde virajului indicatorului (decolorarea soluţiei).

$$3Se + 2BrO_3^- + 3H_2O = 3H_2SeO_3 + 2Br^- \qquad (3)$$

Pentru fiecare atom de Se se consumă patru echivalenţi de BrO_3^- care altfel ar fi fost consumaţi de cei patru echivalenţi de As^{3+}. Cantitatea de BrO_3^-, necesară virajului indicatorului ($Se \rightarrow SeO_3^{2-}$), nu este în plus faţă de As^{3+}, ci echivalentă tocmai cu As^{3+}, care a cauzat prima transformare a substanţei indicatoare (SeO_3^{2-}). Rezultă deci că, pentru a nu se consuma reactiv în vederea virajului final al indicatorilor, trebuie să se folosească substanţe care să fie în forma oxidată dacă substanţa ce se titrează este redusă (SeO_3^{2-} faţă de As^{3+}), sau să fie în forma redusă dacă substanţa care se titrează este oxidată. Aceşti indicatori suferă deci două transformări inverse, una la începutul titrării cînd se adaugă în soluţie şi a doua la sfîrşitul titrării.

Indicarea sfîrşitului titrărilor permanganometrice, bromatometrice, iodatometrice şi cerimetrice care se execută în prezenţă de ICl şi de cloroform se realizează, de asemenea, fără consum de reactiv. Într-adevăr, la adaosul ICl, are loc reacţia:

$$red + 2I^+ = ox + I_2,$$

o dată cu colorarea solventului în violet. Mai departe are loc reacţia de titrare:

$$red + R_{ox} = ox + R_{red},$$

iar la sfîrşit

$$I_2 + R_{ox} = 2I^+ + R_{red}.$$

o dată cu trecerea culorii solventului de la violet la incolor sau la galben-pal (culoarea ICl).

În acest caz are loc o indicare a sfîrşitului titrării şi cu punct final extras.

Acest principiu de indicare a sfîrşitului titrării fără consum de reactiv poate fi aplicat în toate domeniile volumetriei. Astfel, la titrarea acizilor cu baze pînă la $pH \approx 9$, de exemplu în prezenţă de fenolftaleină se va folosi fenolftaleinat de sodiu, roşu. La început are loc reacţia $NaI + H^+ = HI + Na^+$ (prima transformare a indicatorului, decolorarea în acest caz). La sfîrşitul titrării are loc următoarea reacţie: $HI + NaOH = NaI + H_2O$ (a doua transformare a indicatorului, colorarea în roşu în acest caz).

(Între timp a avut loc reacţia $HA + NaOH = NaA + H_2O$.)

Pentru ca indicarea sfîrşitului titrării să aibă loc într-adevăr fără consum de reactiv, este necesar ca la sfîrşitul titrării să se adauge reactiv pînă cînd coloraţia soluţiei nu se mai intensifică, deci pînă cînd tot indicatorul din forma HI (formă ce se obţine după prima transformare) este trecut în forma NaI (în aceeaşi cantitate cu aceea care a participat la prima transformare).

Sesizarea sfîrşitului titrării se poate realiza şi prin *autoindicare*, adică fie cu excesul de reactiv cu care se titrează, fie cu însăşi substanţa care se titrează. Aşadar chiar una dintre substanţele care iau parte la reacţia de titrare joacă rolul de indicator.

Acest mod de indicare este posibil, în sensul că va fi suficient de precis şi de exact numai dacă soluţia unuia dintre participanţii la reacţia de titrare este suficient de intens colorată, adică dacă coeficientul său molar de extincţie are valori suficient de mari.

Se întîlneşte la titrarea cu permanganat, cu metiloranj etc.

t. Alegerea indicatorului la titrarea redox

Pentru titrarea redox, indicatorul se va alege astfel încît potenţialul de apariţie a culorii să fie cît mai aproape de potenţialul de echivalenţă.

Se va căuta un indicator al cărui interval de viraj să fie cuprins între valorile potenţialelor din jurul punctului de echivalenţă, în funcţie de

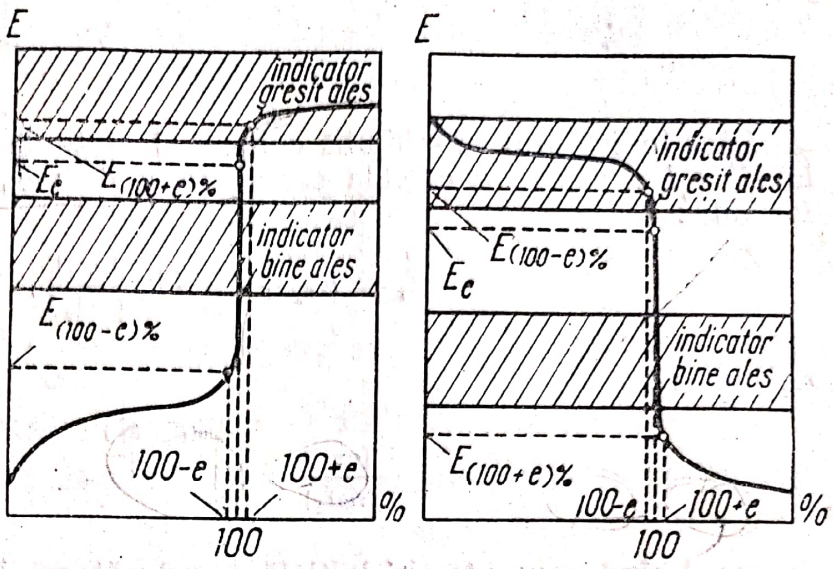


Fig. 56. Alegerea indicatorului în cazul titrărilor redox nesimetrice ($m \neq n$).

eroarea admisă, sau ca una dintre limitele intervalului de viraj să fie cuprinsă cît mai în interiorul acestui interval de potenţial din jurul punctului de echivalenţă.

Dacă nu există un asemenea indicator, atunci se foloseşte acela care are schimbarea de culoare cît mai apropiată de potenţialul de echivalenţă în titrarea respectivă, calculîndu-se totodată şi eroarea de titrare corespunzătoare.

În titrările redox se ştie că dacă $m \neq n$, adică în cazul titrărilor redox nesimetrice, $\Delta E_{(100+e)\%} \neq \Delta E_{(100-e)\%}$. În acest caz, dacă nu există un indicator care să-şi schimbe culoarea chiar la potenţialul de echivalenţă (caz teoretic), se va alege desigur un indicator al cărui potenţial de schimbare a culorii este de acea parte a punctului de echivalenţă, unde ΔE are valori mai mari (p. 309 şi 311). În caz contrar, se pot comite erori mari. Aceste consideraţii rezultă din figura 56.

u. Eroarea de titrare în titrimetria redox

Aşa cum s-a mai precizat la capitolul volumetriei prin neutralizare, prin eroarea de titrare se înţelege eroarea datorită schimbării de culoare a indicatorului la un alt potenţial decît potenţialul de echivalenţă.

1. Titrarea reducătorilor. Să considerăm reacţia generală de titrare;

$$p\ \mathrm{red}_2 + m\ \mathrm{ox}_1 \rightleftharpoons p\ \mathrm{ox}_2 + m\ \mathrm{red}_1,$$

la care participă sistemele redox:

$$\mathrm{ox}_2 + me \rightleftharpoons \mathrm{red}_2$$

şi

$$ox_1 + pe \rightleftharpoons red_1.$$

Dacă indicatorul îşi schimbă culoarea înainte de punctul de echivalenţă la $E < E_e$, pentru a calcula concentraţia de red_2 netitrată, se foloseşte formula:

$$E_i = E_{0_2} + \frac{0{,}085}{m} \lg \frac{[ox_2]}{[red_2]},$$

de unde:

$$\frac{[ox_2]}{[red_2]} = 10^{\frac{m(E_i - E_{0_2})}{0{,}058}}.$$

În cazul cînd concentraţia iniţială a reducătorului red_2 se notează cu c_2 şi la potenţialul E_i cu a, atunci dacă îa începutul titrării volumul era V_1, iar la sfîrşitul titrării V_2, la acest potenţial: $[ox_2] = \frac{V_1 c_2}{V_2} - a$ şi $[red_2] = a$, adică:

$$\frac{\frac{V_1 c_2}{V_2} - a}{a} = 10^{\frac{m(E_i - E_{0_2})}{0{,}058}},$$

de unde:

$$a = \frac{V_1 c_2}{V_2\left(1 + 10^{\frac{m(E_i - E_{0_2})}{0{,}058}}\right)} = [red_2]_{titrabil}.$$

Deoarece $E_i > E_{0_2}$, se poate neglija 1 faţă de $10^{\frac{m(E_i - E_{0_2})}{0{,}058}}$ şi atunci:

$$a = \frac{V_1 c_2}{V_2 \cdot 10^{\frac{m(E_i - E_{0_2})}{0{,}058}}}.$$

Dacă iniţial red_2 se găsea în volumul V_1 de soluţie, cantitatea sa era deci de $\frac{c_2 V_1}{1\,000}$ moli; la sfîrşitul titrării, deci cînd indicatorul îşi schimbă culoarea, $[red_2]_{titrabil} = a$ şi se găseşte în volumul V_2, astfel încît cantitatea de red_2 va fi $\frac{a V_2}{1\,000}$ moli şi care raportată la cantitatea iniţială de $\frac{c_2 V_1}{1\,000}$ moli reprezintă o eroare de titrare de:

$E.T. = -100\frac{aV_2}{c_2V_1}$ %; înlocuind pe a cu valoarea sa, eroarea de titrare va fi:

$$E.T. = -100\left(\frac{1}{10^{\frac{m(E_i-E_{0_2})}{0,058}}}\right)\%, \qquad \text{(III.28)}$$

în care:

E_{0_2} este potenţialul normal al sistemului al cărui reducător se titrează cu un oxidant;

m — numărul de electroni pe care-i schimbă acest sistem.

Astfel, de exemplu, la titrarea Fe^{2+} cu Ce^{4+}, potenţialul de echivalenţă are valoarea:

$$E_e = \frac{0,78 + 1,44}{2} = 1,11 \text{ V},$$

(pentru sistemul $Fe^{3+} + e \rightleftharpoons Fe^{2+}$, $E_0 = 0,78$ V în soluţie n de H_2SO_4, şi pentru sistemul $Ce^{4+} + e \rightleftharpoons Ce^{3+}$, $E_0 = 1,44$ V în soluţie n de H_2SO_4), şi dacă se alege un indicator care-şi schimbă culoarea la $E_i = 0,90$ V (benzidină) şi înainte de titrare $[Fe^{2+}] = 10^{-1}$, iar volumul soluţiei era de 50 ml şi la sfîrşitul titrării de 70 ml, atunci eroarea de titrare va fi:

$$E.T. = -100\left(\frac{1}{10^{\frac{0,90-0,78}{0,058}}}\right) = -0,85\%.$$

Dacă indicatorul îşi schimbă culoarea după punctul de echivalenţă deci dacă $E_i > E_e$, pentru a calcula concentraţia excesului de ox_1, se foloseşte formula:

$$E_i = E_{0_1} + \frac{0,058}{p}\lg\frac{[ox_1]}{[red_1]},$$

de unde:

$$\frac{[ox_1]}{[red_1]} = 10^{\frac{p(E_i-E_{0_1})}{0,058}},$$

adică:

$$[ox_1] = [red_1] \cdot 10^{\frac{p(E_i-E_{1_1})}{0,058}}.$$

Se notează cu c_1 concentraţia soluţiei cu care se titrează, V_1 volumul iniţial, V_2 volumul final şi cu c_2 concentraţia iniţială a red_2.

Din reacţia: $p\ red_2 + m\ ox_1 \rightleftharpoons p\ ox_2 + m\ red_1$, rezultă că la punctul de echivalenţă, $p\ [red_1] = m\ [ox_2]$, deci $[red_1] = \frac{m}{p}[ox_2]$, iar $[ox_2] = \frac{V_1 c_2}{V_2}$. După înlocuire, se obţine:

$$[ox_1] = \frac{m \cdot V_1 c_2}{p \cdot V_2} \cdot 10^{\frac{p(E_i - E_{0_1})}{0,058}},$$

adică:

$$\frac{m \cdot V_1 c_2}{p \cdot 1\,000} \cdot 10^{\frac{p(E_i - E_{0_1})}{0,058}} \text{ moli } ox_1$$

respectiv:

$$\frac{m \cdot V_1 c_2}{1\,000} \cdot 10^{\frac{p(E_i - E_{0_1})}{0,058}} \text{ vali } ox_1$$

cantitate care raportată la $\frac{mV_1c_2}{1\,000}$ vali din red_2 cît se găsesc iniţial reprezintă o eroare de titrare de:

$$E.T. = +100 \cdot \left(10^{\frac{p(E_i - E_{0_1})}{0,058}}\right)\%, \qquad \text{(III.29)}$$

în care E_{0_1} este potenţialul normal al sistemului cu al cărui oxidant se titrează reducătorul red_2.

Astfel, dacă la titrarea $Fe^{2+} + Ce^{4+}$, $E_i = 1{,}26$ V,

$$E.T. = +100 \cdot 10^{\frac{1(1,26-1,44)}{0,058}} = +7{,}9 \cdot 10^{-2}\,\%.$$

2. Titrarea oxidanţilor. Pentru titrarea unui oxidant ox_1 cu soluţia unui reducător red_2 în prezenţa unui indicator care-şi schimbă culoarea la un potenţial E_i, mai mare decît potenţialul de echivalenţă, rezultă:

$$E_i = E_{0_1} + \frac{0,058}{p} \lg \frac{[ox_1]}{[red_1]},$$

de unde:

$$\frac{[ox_1]}{[red_1]} = 10^{\frac{p(E_i - E_{0_1})}{0,058}}.$$

Notînd cu c_1 concentraţia iniţială a oxidantului ox_1 care la începutul titrării se găsea în volumul V_1 şi la sfîrşitul titrării în volumul V_2 şi cu a concentraţia sa la potenţialul E_i se obţine:

$$[red_1] = \frac{V_1 c_1}{V_2} - a,$$

deci:

$$\frac{a}{\frac{V_1 c_1}{V_2} - a} = 10^{\frac{p(E_i - E_{0_1})}{0,058}},$$

de unde:

$$a = \frac{V_1 c_1 \cdot 10^{\frac{p(E_i - E_{0_1})}{0,058}}}{V_2\left(1 + 10^{\frac{p(E_i - E_{0_1})}{0,058}}\right)}.$$

Deoarece $E_i < E_{0_1}$, se neglijează termenul $10^{\frac{p(E_i - E_{0_1})}{0,058}}$ față de 1, și atunci se obține:

$$a = \frac{V_1 c_2 \cdot 10^{\frac{p(E_i - E_{0_1})}{0,058}}}{V_2},$$

adică în V_2 ml sînt

$$\frac{V_1 c_1 \cdot 10^{\frac{p(E_i - E_{0_1})}{0,058}}}{1\,000} \text{ moli } ox_1$$

cantitate care, raportată la cantitatea de $\frac{V_1 c_1}{1\,000}$ moli de ox_1 cît era inițial, dă o eroare de titrare de:

$$E.T. = -100\left(10^{\frac{p(E_i - E_{0_1})}{0,058}}\right)\%, \qquad \text{(III.30)}$$

în care:

E_{0_1} este potențialul normal al sistemului al cărui oxidant ox_1 se titrează
p — numărul de electroni pe care-i schimbă acest sistem.

Astfel, dacă la titrarea Fe^{3+} cu Sn^{2+}, la care punctul de echivalență este la $E = \frac{0,67 + 2 \cdot 0,15}{3} = 0,323$ V, se folosește un indicator care-și schimbă culoarea la $E_i = 0,41$ V (albastru Nil) și dacă $V_1 = 50$ ml, iar $V_2 = 75$ ml, atunci, întrucît pentru sistemul $Fe^{3+} + e \rightleftharpoons Fe^{2+}$, $E_0 = 0,67$ V (în soluție n de HCl), $m = 1$, iar pentru sistemul: $Sn^{4+} + 2e \rightleftharpoons Sn^{2+}$, $E_0 = 0,15$ V (în soluție n de HCl), $p = 2$, eroarea de titrare este:

$$E.T. = -100\left(10^{\frac{0,41 - 0,67}{0,058}}\right) = -3,3 \cdot 10^{-3}\,\%.$$

Dacă indicatorul își schimbă culoarea după punctul de echivalență, deci $E_i < E_e$, pentru a calcula concentrația excesului de red_2, se folosește formula:

$$E_i = E_{0_2} + \frac{0{,}058}{m} \lg \frac{[ox_2]}{[red_2]},$$

de unde:

$$\frac{[ox_2]}{[red_2]} = 10^{\frac{m(E_i - E_{0_2})}{0{,}058}},$$

adică:

$$[red_2] = \frac{[ox_2]}{10^{\frac{m(E_i - E_{0_2})}{0{,}058}}}.$$

Se notează cu c_2 concentrația soluției cu care se titrează, V_1 volumul inițial, V_2 volumul final și cu c_1 concentrația inițială a ox_1.

Din reacția $p\ red_2 + m\ ox_1 \rightleftharpoons p\ ox_2 + m\ red_1$, rezultă că la punctul de echivalență, $p\,[red_1] = m[ox_2]$, deci $[ox_2] = \frac{p}{m}[red_1] = \frac{p \cdot V_1 c_1}{m V_2}$. După înlocuire, se obține:

$$[red_2] = \frac{p \cdot V_1 \cdot c_1}{m V_2 \cdot 10^{\frac{m(E_i - E_{0_2})}{0{,}058}}},$$

adică:

$$\frac{p \cdot V_1 c_1}{m \cdot 1\,000 \cdot 10^{\frac{m(E_i - E_{0_2})}{0{,}058}}} \text{ moli } red_2$$

respectiv:

$$\frac{p \cdot V_1 c_1}{1\,000 \cdot 10^{\frac{m(E_i - E_{0_2})}{0{,}058}}} \text{ vali } red_2$$

cantitate care, raportată la cantitatea de $\frac{pV_1c_1}{1\,000}$ vali din ox_1, cît se găsea inițial, reprezintă o eroare de titrare de:

$$E.T. = +\,100 \frac{1}{10^{\frac{m(E_i - E_{0_2})}{0{,}058}}}\ \%. \qquad \text{(III.31)}$$

Astfel, dacă la titrarea $Fe^{3+} + Sn^{2+}$, $E_t = 0{,}24$ V:

$$E.T. = +100\frac{1}{10^{\frac{2(0{,}24-0{,}15)}{0{,}058}}} = +7{,}87 \cdot 10^{-2}\ \%.$$

v. **Despre rH [14].**

Însușirile oxido-reducătoare ale unui sistem se mai pot exprima alături de E (potențial) și printr-o altă mărime, denumită rH. Pentru a defini această mărime, se consideră, de exemplu, următorul sistem redox:

$$Cu^{2+} + e \rightleftharpoons Cu^{+}$$

Să presupunem că acest sistem se află în echilibru cu sistemul $2H^+ + 2e \rightleftharpoons H_2$, respectiv că schimbul de electroni are loc între cele două sisteme. În acest caz:

$$2Cu^{2+} + H_2 \rightleftharpoons 2Cu^{+} + 2H^{+}.$$

La stabilirea echilibrului, potențialul E corespunzător celor două sisteme va fi egal și deci:

$$E = E_{0_{Cu}} + 0{,}058\,\lg\frac{[Cu^{2+}]}{[Cu^{+}]} = E_{0_{H_2}} + 0{,}029\,\lg\frac{[H^+]^2}{P_{H_2}}$$

la 20°C), adică:

$$E = E_{0_{H_2}} + 0{,}029\,\lg\frac{[H^+]^2}{P_{H_2}};$$

cum prin definiție $E_{0_{H_2}} = 0$ pentru $P = 1$ at și $[H^+] = 1$ (electrod normal de hidrogen), rezultă:

$$E = 0{,}029\,\lg\frac{[H^+]^2}{P_{H_2}} = 0{,}058\,\lg\,[H^+] - 0{,}029\,\lg\,P_{H_2}.$$

Dacă se trece la pH și prin definiție se scrie $-\lg P_{H_2} = r$H, se obține

$$E = 0{,}029\,r\mathrm{H} - 0{,}058\,p\mathrm{H},$$

respectiv:

$$r\mathrm{H} = \frac{E + 0{,}058\,p\mathrm{H}}{0{,}029}. \qquad \text{(III.32)}$$

Pentru pH = 0, rH = $\frac{E}{0{,}029}$. Așadar, rH-ul se definește prin analogie cu pH-ul, ca fiind logaritmul zecimal cu semn schimbat al presiunii ce ar

avea-o hidrogenul la un electrod de hidrogen cufundat în soluţia unui sistem redox oarecare, astfel încît potenţialul sistemului $2H^+ + 2e \rightleftharpoons H_2$ să fie egal cu cel al sistemului redox considerat.

După cum se vede din formula de mai sus, rH-ul depinde de pH şi pentru a-i calcula valoarea va trebui să se determine atît potenţialul E (volţi), pe care-l va avea electrodul indicator (Pt) cufundat în soluţia redox considerată, cît şi pH-ul acelei soluţii.

Dacă, de exemplu, potenţialul unei soluţii care conţine ioni Fe^{3+} şi Fe^{2+} este 0,63 V şi are pH = 0, atunci $r\text{H} = \frac{0{,}63}{0{,}029} = 21{,}72$; aceeaşi soluţie, dar cu pH = 1,00, va avea $r\text{H} = \frac{0{,}63 + 0{,}058}{0{,}029} = 23{,}72$ etc.

Mărimea rH poate să fie luată în considerare, mai ales dacă sistemul considerat are potenţialul redox independent de pH. În acest caz evident şi rH va fi independent de pH.

z. **Despre exponentul redox pOx [15] exponent electronic pe [16].**

Cu ajutorul acestei noi mărimi, însuşirile redox ale diferitelor sisteme se exprimă într-un mod sugestiv, mai ales în ceea ce priveşte titrarea redox şi comportarea indicatorilor redox.

Pentru a defini această noţiune, se consideră următoarele sisteme în echilibru:

$$Fe^{3+} + e \rightleftharpoons Fe^{2+}$$

şi

$$1/2H_2 - e \rightleftharpoons H^+.$$

La echilibru:

$$Fe^{3+} + 1/2H_2 \rightleftharpoons Fe^{2+} + H^+.$$

Constanta de echilibru K_{Ox} a acestei reacţii de oxido-reducere ia denumirea de constantă redox şi, aplicînd legea acţiunii maselor, se poate scrie:

$$K_{Ox} = \frac{[Fe^{2+}]\,[H^+]}{[Fe^{3+}]P_{H_2}^{1/2}},$$

deoarece pentru $[H_2]$ se poate lua valoarea P_{H_2}.

$$\text{Pentru } [H^+] = 1 \text{ şi } P = 1 \text{ at. } K_{ox} = \frac{[Fe^{2+}]}{[Fe^{3+}]}.$$

Se observă că dacă raportul $\frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]}$ se va schimba (de exemplu la titrare), atunci se va schimba şi raportul $\frac{P_{H_2}^{1/2}}{[H^+]}$. Aşadar, proprietăţile redox ale sistemului $Fe^{3+} + e \rightleftharpoons Fe^{2+}$ se pot caracteriza prin raportul $\frac{P_{H_2}^{1/2}}{[H^+]}$.

Se numeşte *exponent redox* pOx, logaritmul zecimal cu semn schimbat al raportului $\frac{P_{H_2}^{1/2}}{[H^+]}$ subordonat sistemului Fe^{3+}/Fe^{2+} şi în general sistemului $ox + ne \rightleftharpoons red$, deci prin definiţie $pOx = -\lg \frac{P_{H_2}^{1/2}}{[H^+]}$.

Constanta redox (K_{Ox}) se va putea scrie şi în forma următoare:

$$K_{Ox} = \frac{[Fe^{2+}]}{[Fe^{3+}]} 10^{pOx},$$

de unde

$$pOx = \left[\lg K_{Ox} + \lg \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]}\right]. \qquad \text{(III.33)}$$

Pentru un sistem care schimbă n electroni:

$$ox + \frac{n}{2} H_2 \rightleftharpoons red + nH^+$$

şi, notînd $\lg K_{Ox} = pK_{Ox}$ se obţine pentru expresia generală a exponentului redox forma următoare:

$$pOx = \frac{1}{n}\left[pK_{Ox} + \lg \frac{[ox]}{[red]}\right], \qquad \text{(III.33')}$$

pK_{Ox} se numeşte *exponent oximetric*.

Pentru a putea calcula exponentul redox pOx, trebuie să fie cunoscut K_{Ox} şi raportul $\frac{[ox]}{[red]}$, corespunzător unui sistem redox oarecare.

Pentru a calcula K_{Ox}, se scrie valoarea potenţialului redox pentru ambele sisteme (în cazul concret considerat la început). Deoarece la echilibru ambele sisteme vor avea potenţialele egale:

$$E = E_{0_{Fe}} + 0{,}058 \lg \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]} = E_{0_{H_2}} + 0{,}058 \lg \frac{[H^+]}{P_{H_2}^{1/2}},$$

adică:

$$E_{0_{Fe}} + 0{,}058 \lg \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]} = E_{0_{H_2}} + 0{,}058 \lg \frac{[H^+]}{P_{H_2}^{1/2}};$$

$$E_{0_{Fe}} - E_{0_{H_2}} = 0{,}058 \lg \frac{[H^+]}{P_{H_2}^{1/2}} - 0{,}058 \lg \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]} =$$

$$= 0{,}058 \lg \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{3+}]} \cdot \frac{[H^+]}{P_{H_2}^{1/2}} = 0{,}058 \lg K_{Ox}.$$

Cum prin definiție $E_{0_{H_2}} = 0$, se obține:

$$K_{Ox} = 10^{\frac{E_{0_{Fe}}}{0{,}058}}, \text{ respectiv } pK_{Ox} = \frac{E_{0Fe}}{0{,}058}.$$

Pentru un sistem care schimbă n electroni, rezultă în mod evident:

$$K_{Ox} = 10^{\frac{nE_0}{0{,}058}}, \text{ respectiv } pK_{Ox} = \frac{nE_0}{0{,}058}.$$

Pentru o soluție în care [ox] = [red], din expresia generală a exponentului redox (v. mai înainte) se vede că $pOx = \frac{1}{n} pK_{Ox} = \frac{1}{n} \cdot \frac{nE_0}{0{,}058} = \frac{E_0}{0{,}058}$.

Prin analogie cu potențialul normal E_0, care se definește în mod analog, valoarea exponentului redox pentru cazul cînd [ox] = [red] se va numi exponent redox normal, se va nota cu pOx_0, și deci $\frac{E_0}{0{,}058} = pOx_0$ (pentru 20°C), astfel încît expresia (III.33') va deveni:

$$pOx = pOx_0 + \frac{1}{n} \lg \frac{[ox]}{[red]} = \frac{E}{0{,}058}. \qquad \text{(III.33'')}$$

Considerînd sistemul redox: $ox + ne \rightleftharpoons red$, pentru care se poate scrie:

$$K^* = \frac{[red]}{[e]^n [ox]} \qquad \text{(III.34)}$$

sau

$$-\lg [e] = pe = \frac{1}{n} \lg K^* + \frac{1}{n} \lg \frac{[ox]}{[red]} = \text{exponent electronic},$$

în care dacă [ox] = [red], $\frac{1}{n} \lg K^* = pe_0$ și se obține:

$$pe = pe_0 + \frac{1}{n} \lg \frac{[ox]}{[red]}. \qquad \text{(III.35)}$$

Pentru acelaşi sistem redox se poate scrie:

$$E = E_0 + \frac{0{,}058}{n} \lg \frac{[ox]}{[red]},$$

respectiv:

$$\frac{E}{0{,}058} = \frac{E_0}{0{,}058} + \frac{1}{n} \lg \frac{[ox]}{[red]}. \qquad \text{(III.36)}$$

Din (III.35) şi (III.36) rezultă:

$pe = \frac{E}{0{,}058}$ şi $pe_0 = \frac{E_0}{0{,}058}$ (exponent electronic normal) încît $p\mathrm{Ox}_0 = pe_0$, iar din (III.33') şi (III.35), rezultă $p\mathrm{Ox} = pe$.

Rezultă deci că în descrierea şi caracterizarea echilibrelor redox, exponentul redox $p\mathrm{Ox}$, are aceeaşi semnificaţie şi aceeaşi valoare ca exponentul electrocnic, pe.

În cazul echilibrului redox la care participă şi ioni H^+, de exemplu:

$$\mathrm{ox} + ne + m\mathrm{H}^+ \rightleftharpoons \mathrm{red} + \frac{m}{2}\mathrm{H_2O},$$

se obţine:

$$pe = pe_0 + \frac{1}{n} \lg \frac{[ox]}{[red]} - \frac{m}{n} p\mathrm{H}. \qquad \text{(III.37)}$$

În tabela 88 se indică valorile K_{Ox}, pK_{Ox} şi $p\mathrm{Ox}_0$ (pe_0) pentru o serie de sisteme redox la 20°C.

Tabela 88

Valorile K_{Ox}, pK_{Ox} şi pOx_0 (pe_0) pentru o serie de sisteme redox la 20°C.

Sistemul	m	E_0 V	K_{Ox}	pK_{Ox}	pOx_0 (pe_0)	Observaţii
$Co^{3+} + e \rightleftharpoons Co^{2+}$	1	1,84	$5{,}30 \cdot 10^{31}$	31,72	31,72	
$MnO_4^- + 5e + 8H^+ \rightleftharpoons Mn^{2+} + 4H_2O$	5	1,50	$2{,}04 \cdot 10^{29}$	129,31	25,86	
$Ce^{4+} + e \rightleftharpoons Ce^{3+}$	1	1,61	$5{,}75 \cdot 10^{27}$	27,76	27,76	în HNO_3 1 n
$Ce^{4+} + e \rightleftharpoons Ce^{3+}$	1	1,44	$6{,}71 \cdot 10^{24}$	24,83	24,83	în H_2SO_4 1 n
$Fe^{3+} + e \rightleftharpoons Fe^{2+}$	1	0,78	$2{,}82 \cdot 10^{13}$	13,45	13,45	în H_2SO_4 1 n
$I_3^- + 2e \rightleftharpoons 3I^-$	2	0,54	$4{,}17 \cdot 10^{18}$	18,62	9,31	
$Cu^{2+} + e \rightleftharpoons Cu^+$	1	0,17	$8{,}53 \cdot 10^{2}$	2,93	2,93	
$Ti^{4+} + e \rightleftharpoons Ti^{3+}$	1	0,03	$5{,}17 \cdot 10^{-1}$	0,29	0,29	
$Cr^{3+} + e \rightleftharpoons Cr^{2+}$	1	−0,41	$8{,}53 \cdot 10^{-8}$	−7,07	−7,07	
$[Sn(OH)_6]^{2-} + 2e \rightleftharpoons [Sn(OH)_4]^{2-} + 2OH^-$	2	−0,97	$3{,}56 \cdot 10^{-34}$	−33,44	−16,72	

1. **Curba de titrare.** Pentru a arăta modul de calcul a curbei de titrare redox cu ajutorul exponentului redox, se va considera de asemenea cazul titrării Fe^{2+} cu Ce^{4+} în soluție de H_2SO_4 *n*.

Pînă la punctul de echivalență va trebui luat în considerare sistemul $Fe^{3+} + e \rightleftharpoons Fe^{2+}$, deci $pOx = pK_{Ox_{Fe}} + \lg \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]} = pe$.

La punctul de echivalență, evident (III.33''), rezultă:

$$(pOx)_{100\%} = \frac{E_{100\%}}{0{,}058} = (pe)_{100\%}.$$

După punctul de echivalență se va considera sistemul $Ce^{4+} + e \rightleftharpoons Ce^{3+}$ și deci:

$$pOx = pK_{Ox_{Ce}} + \lg \frac{[Ce^{4+}]}{[Ce^{3+}]} = pe.$$

În tabela 89 sînt cuprinse valorile pOx (pe) pentru diferitele momente ale titrării.

Tabel 89

Valorile pOx (pe) pentru diferite momente ale titrării soluției Fe^{2+} cu soluție de Ce^{4+}

Soluție Ce^{4+} adăugată, în %	$\frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]}$	pOx (pe)	Observații
10	$1{,}11 \cdot 10^{-1}$	12,46	
20	$2{,}50 \cdot 10^{-1}$	12,85	
50	1	13,45	
90	9,01	14,40	
99	99	15,45	
99,9	10^3	16,45	
100	$4{,}95 \cdot 10^5$	19,14	Pentru precizia de $\pm 0{,}1\%$ $\Delta pOx = 5{,}37 = \Delta pe$
Exces de Ce^{4+}	$\frac{[Ce^{4+}]}{[Ce^{3+}]}$		
0,1	10^{-3}	21,82	Pentru precizia de $\pm 1\%$ $\Delta pOx = 7{,}37 = \Delta pe$
1	10^{-2}	22,82	
50	$5 \cdot 10^{-1}$	24,52	
100	1	24,82	

În figura 57 este reprezentată grafic această titrare.

Valorile exponentului redox pOx (pe) din tabela 89 au fost calculate considerînd că reacția este totală ceea ce, evident nu este cazul niciodată. După cum s-a arătat însă (p. 308) pentru reacții care au constanta de echilibru $K \geqslant 10^7$, acest mod de a considera problema nu duce la erori de calcul semnificative.

În cazul calculului exponentului redox (pe) în titrarea: $p\ red_2 + m ox_1 \rightleftharpoons p ox_2 + m\ red_1$, pentru un calcul riguros pînă la punctul de echivalență în formula (III.33') mai ales cînd $K < 10^7$ se va lua (vezi

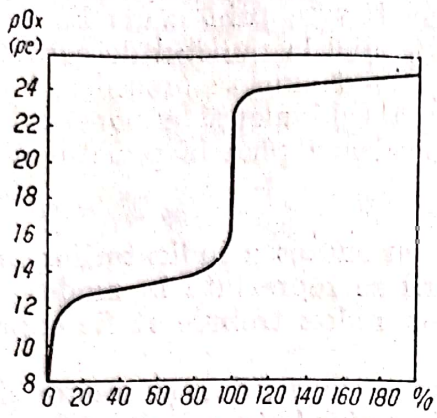


Fig. 57. Curba pOx (pe) de titrare a unei sări feroase cu soluție cerică.

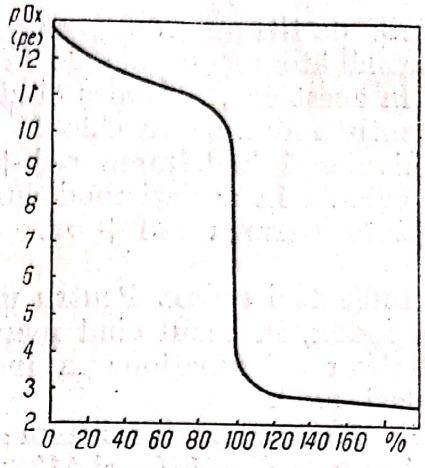


Fig. 58. Curba pOx (pe) de titrare a unei sări ferice cu soluție stanoasă.

III. 15'): $\frac{[ox_2]}{[red_2]} = \frac{p[(V_2 - V_1)\, c_{ox_1} - V_2 x]}{mV_1 c_{red_2} - p[(V_2 - V_1)\, c_{ox_1} - xV_2]}$, în care $x = [ox_1]_{nereacționat}$ și se calculează cu ajutorul ecuației (III.16), iar după punctul de echivalență se va lua (v. III.17):

$$\frac{[ox_1]}{[red_1]} = \frac{p(V_2 - V_1)\, c_{ox_1} - m(V_1 c_{red_2} - V_2 x)}{m(V_1 c_{red_2} - xV_2)}$$

în care $x = [red_2]_{nereacționat}$ și se calculează cu ajutorul ecuației (III.18).

În tabela 90 sînt cuprinse valorile pOx (pe) pentru diferite momente ale titrării Fe^{3+} cu Sn^{2+}.

În figura 58 este reprezentată grafic această titrare.

Tabela 90

Valorile pOx (pe) pentru diferite momente ale titrării soluției Fe^{3+} cu soluție de Sn^{2+}

Soluție Sn^{2+} adăugată, în %	$\frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]}$	pOx (pe)	Observații
10	9	12,55	
20	4	12,15	
50	1	11,55	
90	$1{,}11 \cdot 10^{-1}$	10,60	
99	$1{,}01 \cdot 10^{-2}$	9,55	
99,9	10^{-3}	8,55	
100	$1{,}05 \cdot 10^{-6}$	5,57	Pentru precizia de $\pm 0{,}1\%$ $\Delta p\text{Ox} = 4{,}46 = \Delta pe$
Exces de Sn^{2+}	$\frac{[Sn^{4+}]}{[Sn^{2+}]}$		
0,1	10^3	4,09	Pentru precizia de $\pm 1\%$ $\Delta p\text{Ox} = 5{,}96 = \Delta pe$
1	10^2	3,59	
10	10	3,09	
50	2	2,74	
100	1	2,59	

Curba de titrare redox se reprezintă deci cu ajutorul unor mărimi (pOx, pe) asemănătoare cu cele de la curba de titrare prin neutralizare (pH).

Şi în acest caz, mai ales cînd $K < 10^7$, pînă la punctul de echivalenţă, exponentul redox se va calcula în acelaşi mod cum se procedează înainte de echivalenţă la titrarea red + ox; după echivalenţă exponentul redox se va calcula în acelaşi mod cum se procedează pînă la punctul de echivalenţă în titrarea red + ox.

2. **Indicatori redox.** Pentru utilizarea cu succes a indicatorilor în titrimetria redox, în cazul cînd mersul titrării se reprezintă în modul arătat, bineînţeles că şi funcţionarea indicatorilor redox trebuie să fie exprimată în acelaşi mod.

Indicatorii redox sînt sisteme oxido-reducătoare, deci şi acestor sisteme li se pot calcula K_{Ox}, pK_{Ox} şi pK_{ox_0}, respectiv ΔpOx (Δpe) pentru acele momente ale transformării lor cuprinse între limitele care se consideră a corespunde intervalului de viraj. Aşadar, pentru un indicator redox:

$$I_{ox} + ne \rightleftharpoons I_{red}, \text{ respectiv } I_{ox} + \frac{n}{2} H_2 \rightleftharpoons I_{red} + n\mathrm{H}^+$$

precum şi

$$p\mathrm{Ox}_I = \frac{1}{n}\left[pK_{ox_1} + \lg\frac{[I_{ox}]}{[I_{red}]}\right]. \qquad \text{(III.38)}$$

Dacă intervalul de viraj corespunde celor două stadii de transformare, corespunzătoare momentului cînd 9—10% din I_{ox} a trecut în I_{red}, sau invers, respectiv cînd 91—90% din I_{ox} a trecut în I_{red}, atunci:

$$\frac{[I_{ox}]}{[I_{red}]} = \frac{91}{9} \approx 10$$

şi deci $(p\mathrm{Ox}_I)_1 = \frac{1}{n}(pK_{Ox_I} + 1 = (pe_I)_1$ (limita superioară a intervalului de viraj) respectiv:

$$\frac{[I_{ox}]}{[I_{red}]} = \frac{9}{91} \approx 10^{-1};$$

deci $(p\mathrm{Ox}_I)_2 = \frac{1}{n}(pK_{Ox_I} - 1) = (pe_I)_2$ (limita inferioară a intervalului de viraj), adică $\Delta p\mathrm{Ox}_I = \frac{2}{n} = \Delta pe_I$. deci intervalul de viraj este de aproximativ $\frac{2}{n}$ unităţi de pOx (pe).

Acest interval este deci cu atît mai îngust, cu cît indicatorul folosit schimbă mai mulţi electroni.

Scanned with OKEN Scanner

Pentru indicatorii redox, al căror potenţial redox depinde de pH (indicatori redox compuşi organici, care sînt acizi sau baze), este evident că şi intervalul de viraj va fi influenţat de pH.

În general, $E_0 = f([H^+])$ în sensul că $E_0 = A + f(p\text{H})$, în care A este o constantă şi $f(p\text{H})$ este o funcţie de pH, care pentru $p\text{H} = 0$ se va anula (p. 321).

Deoarece $pK_{Ox_I} = \frac{n \cdot E_0}{0{,}058}$ (pentru 20°C), se poate scrie:

$$pK_{Ox} = \frac{n[A + f(p\text{H})]}{0{,}058} \qquad \text{(III.39)}$$

şi deci intervalul de viraj al unui indicator redox exprimat în unităţi $p\text{Ox}$ va fi cuprins între limitele:

$$\frac{1}{n}\left[\frac{n[A + f(p\text{H})]}{0{,}058} - 1\right] \text{ şi } \frac{1}{n}\left[\frac{n[A + f(p\text{H})]}{0{,}058} + 1\right].$$

În tabela 91 se indică valorile K_{Ox}, $p\text{Ox}_0$ şi pe_0 pentru o serie de indicatori (compuşi organici).

Tabela 91

Valorile K_{Ox}, $p\text{Ox}_0$ (pe), pentru o serie de indicatori, la 30°C.

Indicatorul	n	E ($p\text{H} = 0$)	$K\text{Ox}$	$p\text{Ox}_0$ (pe_0)
Benzidina	2	+0,921	$5{,}74 \cdot 10^{31}$	15,88
o-Toludina	2	+0,873	$1{,}27 \cdot 10^{30}$	15,05
Fenol-indofenol	2	+0,649	$2{,}81 \cdot 10^{22}$	11,22
Albastru de toluilen	2	+0,600	$4{,}90 \cdot 10^{20}$	10,35
Timol-indofenol	2	+0,592	$2{,}59 \cdot 10^{20}$	10,21
Albastru de metilen	2	+0,532	$2{,}21 \cdot 10^{18}$	9,17
Acid indigotetrasulfonic	2	+0,365	$3{,}86 \cdot 10^{12}$	6,29
Acid indigomonosulfonic	2	+0,262	$1{,}08 \cdot 10^{9}$	4,51

În cele ce urmează se vor expune unele dintre cele mai caracteristice şi folosite metode de analiză bazate pe reacţii redox, şi anume: metode de dozare a reducătorilor cu ajutorul soluţiilor oxidante şi metodele de dozare a oxidanţilor cu ajutorul soluţiilor reducătoare.

II. TITRAREA CU SOLUŢII OXIDANTE

Ca soluţii oxidante se folosesc soluţiile de permanganat, de sare cerică, de iod, de bromat etc. şi de aceea, aceste metode se vor grupa după natura soluţiei folosite.

A. PERMANGANOMETRIA

Permanganatul este un oxidant atît în soluţie acidă, cît şi în soluţie neutră sau alcalină.

În mediu acid, permanganatul acţionează în modul următor:

$$MnO_4^- + 8H^+ + 5e \rightleftharpoons Mn^{2+} + 4H_2O$$

$E_0 = 1{,}50$ V la $p\mathrm{H} = 0$, şi deci:

$$E = E_0 + \frac{0{,}058}{5} \lg \frac{[MnO_4^-]}{[Mn^{2+}]} [H^+]^8.$$

Puterea oxidantă a permanganatului scade mult o dată cu scăderea concentraţiei ionilor de hidrogen, deci o dată cu creşterea pH-ului şi de aceea se pot deosebi trei moduri de acţiune pentru permanganat; în mediu acid (cu cinci electroni), în mediu slab acid sau neutru ($MnO_4^- + 4H^+ + 3e \rightleftharpoons MnO_2 + 2H_2O$) şi în mediu alcalin ($MnO_4^- + e \rightleftharpoons MnO_4^{2-}$).

a. Permanganometria în mediu acid

În mediu acid ($p\mathrm{H} = 0$), potenţialul permanganatului este de 1,50 V, deci mai mare decît al oxigenului şi de aceea soluţiile de permanganat nu sînt stabile în soluţie apoasă. În soluţie neutră sînt mai stabile decît în soluţie acidă. Reacţia de descompunere cu degajare de oxigen se poate scrie în modul următor:

$$4KMnO_4 + 2H_2O = 4MnO_2 + 4KOH + 3O_2.$$

Reacţia se petrece cu viteză foarte mică şi este accelerată de pulberea de platină şi de alte substanţe solide pulverulente şi de aceea, o dată cu apariţia bioxidului de mangan, viteza reacţiei creşte mult; în acest din urmă caz se admite următoarea reacţie [17]:

$$4KMnO_4 + nMnO_2 + 2H_2O = (n + 4)MnO_2 + 3O_2 + 4KOH.$$

Prezenţa sărurilor manganoase accelerează de asemenea descompunerea permanganatului, deoarece acestea sînt oxidate la bioxid de mangan, după reacţia:

$$3MnX_2 + 2KMnO_4 + 2H_2O = 5MnO_2 + 2KX + 4HX.$$

Lumina influenţează soluţia de permanganat, în sensul că viteza de descompunere creşte la lumină, şi de aceea soluţiile de permanganat se păstrează în sticle brune. Acţiunea luminii se manifestă cu deosebită intensitate în cazul soluţiilor diluate ($10^{-2}n$ etc.) de permanganat. Din acest motiv se prepară soluţii concentrate de permanganat şi se păstrează în

sticle brune, iar cele diluate se pregătesc cu puţin timp înainte de utilizare, prin diluarea corespunzătoare cu apă distilată liberă de substanţe organice (distilată peste permanganat).

Impurităţile organice reduc cu uşurinţă permanganatul la bioxid de mangan şi, de aceea, vasele în care se pregăteşte soluţia de permanganat sînt în prealabil tratate cu amestec de acid sulfuric concentrat şi bicromat.

Dacă în soluţia de permanganat apare MnO_2 sub forma unei suspensii fine, este necesară o filtrare prin placă de sticlă poroasă (3G sau 4G), şi o retitrare a soluţiei rezultate.

O dată cu creşterea temperaturii, stabilitatea soluţiilor de permanganat scade de asemenea mult. În concluzie, factorii care accelerează descompunerea permanganatului sînt următorii: creşterea aciditătii şi alcalinităţii soluţiei, creşterea diluţiei, creşterea temperaturii şi lumina. În soluţie neutră, la întuneric şi la temperatura obişnuită, stabilitatea este maximă.

Indicarea sfîrşitului titrării în permanganometrie se poate face chiar cu excesul de permanganat (autoindicare), dacă se folosesc soluţii mai concentrate. Pentru titrarea cu soluţii mai diluate, autoindicarea nu este suficient de exactă, deoarece permanganatul are un coeficient molar de extincţie destul de mic ($\varepsilon_m = 2\,300$ cm^2 · milimol^{-1}). În acest caz (soluţii mai diluate decît $10^{-2}n$) se folosesc indicatori redox ca acidul difenilaminsulfonic, erioglaucina, albastrul-xilen VS, xilen-cianolul FF, feroina etc. Se poate folosi şi sistemul ICl + cloroform (p. 328).

În soluţii colorate se pot efectua determinări în care sfîrşitul titrării se realizează cu punct final extras. În acest scop pentru 100 ml soluţie se adaugă 5 ml soluţie de clorură trifenilmetilfosfoniu 10% şi 5 ml dicloretan sau teraclorură de carbon. Se titrează în flacon cu dop rodat, agitînd puternic după fiecare adaos de titrant, pînă cînd solventul se colorează uşor în purpuriu [18].

1. Prepararea unei soluţii de permanganat. În mediu acid (pH ≈ 0). echivalentul permanganatului va fi $\frac{KMnO_4}{5} = \frac{158{,}038}{5} = 31{,}607$ g. Pentru o soluţie 10^{-1} n, se cîntăreşte aproximativ 3,2 g care se dizolvă într-un litru de apă şi se menţine o oră pe baia de apă în fierbere. După răcire se filtrează fie printr-o placă de sticlă poroasă (creuzet 3 G sau 4 G), sau printr-un strat de azbest. Scopul filtrării este de a îndepărta MnO_2 format din cauza substanţelor reducătoare (grăsime pe pereţii vaselor, substanţe organice, pulbere etc.).

Se poate lucra şi la temperatura obişnuită, însă în acest caz soluţia, o dată obţinută după dizolvarea în apă a substanţei solide, se lasă 7—8 zile la întuneric, după care se filtrează prin placă de sticlă poroasă sau printr-un strat de pastă de azbest.

Soluţiei obţinute printr-una din aceste metode urmează a i se stabili titrul.

Acidul care se foloseşte drept sursă de ioni de hidrogen în titrimetria cu permanganat nu trebuie să conţină substanţe reducătoare. Prezenţa,

Scanned with OKEN Scanner

respectiv determinarea substanţelor organice în acidul cu care se lucrează, se efectuează în modul următor: într-un anumit volum din soluţia de acid se adaugă 5—10 ml soluţie titrată de permanganat 10^{-1} *n* şi se retitrează după o şedere de 2—3 ore cu o soluţie de acid oxalic, sare feroasă etc.

Simpla nedecolorare a picăturii de permanganat nu este un indiciu suficient pentru absenţa substanţelor reducătoare, deoarece multe din acestea reduc permanganatul cu viteză foarte redusă. Este însă posibil ca reacţia care are loc la titrare să inducă şi reacţia dintre reducătorul prezent în acid şi permanganat şi astfel să provoace erori. Lucrîndu-se cu exces de permanganat, viteza de oxidare a reducătorilor eventual prezenţi creşte şi are loc astfel un consum suplimentar de permanganat, adică se obţin rezultate mai mari.

La analizele în care se foloseşte acidul, acesta se adaugă în volum cunoscut şi se ţine cont de corecţia de permanganat datorită substanţelor reducătoare eventual prezente.

2. **Stabilirea titrului soluţiei de permanganat.** Pentru stabilirea titrului unei soluţii de permanganat se pot folosi mai multe substanţe titrimetrice şi anume:

Acid oxalic $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$, masa echivalentă 63,033 g

Oxalat de sodiu, $Na_2C_2O_4$, masa echivalentă 66,9998 g

Ionul oxalat este un reducător şi funcţionează ireversibil în modul următor:

$C_2O_4^{2-} - 2e = 2CO_2$ ($E_0 = -0{,}50$ V, calculat) şi deci reacţia cu permanganat va fi următoarea:

$$2KMnO_4 + 5H_2C_2O_4 + 3H_2SO_4 = 2MnSO_4 + 10CO_2 + K_2SO_4 + 8H_2O,$$

respectiv:

$$2KMnO_4 + 5Na_2C_2O_4 + 8H_2SO_4 = 2MnSO_4 + 10CO_2 + K_2SO_4 + 5Na_2SO_4 + 8H_2O.$$

La rece, reacţia se petrece cu viteză mică şi este catalizată la început de către ionul Mn^{2+} [19]; viteza reacţiei creşte o dată cu temperatura, respectiv o dată cu creşterea temperaturii, perioada de incubaţie se reduce mult.

Modul de lucru este următorul: se cîntăreşte 0,20 g substanţă şi se dizolvă în apă astfel încît soluţia să fie aproximativ 10^{-1} *n* (25—30 ml apă); se adaugă apoi pentru 50 ml soluţie, 15 ml H_2SO_4 4*n* (17%), se încălzeşte la 75°—80°C şi se titrează cu soluţia de permanganat. La început reacţia decurge lent (faza de incubaţie) şi de aceea se agită şi nu se adaugă o nouă cantitate de permanganat pînă cînd soluţia nu se decolorează. O dată cu apariţia sării de Mn^{2+}, oxidarea acidului oxalic se petrece cu viteză mare (faza de inducţie) şi de aceea se titrează în ritmul obişnuit, pînă cînd soluţia rămîne colorată în roz slab (o picătură în exces).

Scanned with OKEN Scanner

Dacă în decursul titrării apare un precipitat de MnO_2, se va acidula şi mai mult soluţia.

Titrul soluţiei de $KMnO_4$ va fi (pentru întrebuinţarea acidului oxalic):

$$T = \frac{a \cdot 31{,}607}{n \cdot 63{,}033},$$

în care:

a este cantitatea de acid oxalic cîntărită, în g;
n — numărul de mililitri soluţie de permanganat folosită.

Pentru $Na_2C_2O_4$:

$$T = \frac{a \cdot 31{,}607}{n \cdot 67}.$$

Se poate prepara în prealabil o soluţie titrată de acid oxalic, din care se ia un anumit volum şi se titrează apoi cu permanganat.

Sare Mohr, $FeSO_4 \cdot (NH_4)_2SO_4 \cdot 6H_2O$, masa echivalentă 392,139 g Se cîntăresc 1—1,5 g substanţă şi se aduce într-un flacon în care se găsesc 5 ml soluţie n de H_2SO_4.

Se adaugă apoi 5 ml H_3PO_4, 85% pentru complexarea fierului trivalent, cînd are loc şi decolorarea soluţiei. În aceste condiţii, excesul de permanganat, respectiv sfîrşitul titrării, se va observa mult mai uşor. Are loc reacţia:

$$2KMnO_4 + 10FeSO_4 + 8H_2SO_4 = 2MnSO_4 + 5Fe_2(SO_4)_3 + K_2SO_4 + 8H_2O.$$

Titrul soluţiei de permanganat va fi:

$$T = \frac{a \cdot 31{,}607}{n \cdot 392{,}139}.$$

Se poate utiliza o soluţie de H_3PO_4 mai puţin concentrată, însă în acest caz se va adăuga un volum mai mare, corespunzător pentru 5 g H_3PO_4.

Pentru sesizarea sfîrşitului titrării cu soluţii mai diluate de permanganat se foloseşte un indicator redox, de exemplu feroina sau *o*-fenantrolina (2 picături soluţie 1% în H_2SO_4 n). În acest din urmă caz, indicarea are loc fără consum suplimentar de permanganat.

Sulfatul de fier (II) şi etilendiamoniu $FeSO_4 \cdot C_2H_4(NH_2)_2 \cdot H_2SO_4 \cdot 4H_2O$, $M = 382{,}147$, se foloseşte în aceleaşi condiţii ca sarea Mohr.

Titrul soluţiei de permanganat va fi:

$$T = \frac{a \cdot 31{,}607}{n \cdot 382{,}147}.$$

Trioxid de arsen, As_2O_3, masa echivalentă 49,460. Oxidarea arsenului trivalent la pentavalent cu permanganat are loc în mediu de acid sulfuric

sau clorhidric. Dacă se lucrează însă în mediu sulfuric, spre sfîrşitul titrării soluţia se colorează în verde sau în brun (probabil complecşi ai manganului), fără ca la încălzire soluţia să se decoloreze uşor. Dacă titrarea se efectuează la cald şi în mediu clorhidric, acest dezavantaj este înlăturat. Se lucrează în modul următor: se cîntăresc 0,20—0,25 g As_2O_3 (în prealabil uscat în etuvă la 105°—110°C) şi se dizolvă într-un flacon în 10 ml soluţie $2n$ de NaOH, agitîndu-se energic, după care se adaugă 20 ml soluţie de HCl 25% şi se diluează la 100 ml. Se încălzeşte şi se titrează aproape de fierbere cu soluţia de $KMnO_4$. Dacă spre sfîrşitul titrării soluţia se colorează în galben-verzui, se aduce la fierbere şi se continuă titrarea pînă la roz persistent. Are loc următoarea reacţie:

$$2KMnO_4 + 5AsCl_3 + 16HCl = 2MnCl_2 + 5AsCl_5 + 2KCl + 8H_2O.$$

Pentru sistemul $As^{5+} + 2e \rightleftharpoons As^{3+}$, $E_0 = 0{,}58$ V (în HCl, la $pH \approx 0$)

Titrarea se poate efectua şi la rece, în prezenţă de catalizator, şi anume KI sau KIO_3 (o picătură dintr-o soluţie $2 \cdot 10^{-2}$ m).

Titrul soluţiei de permanganat va fi:

$$T = \frac{a \cdot 31{,}607}{n \cdot 49{,}460}.$$

Iodura de potasiu, KI, $M = 166{,}006$. În mediu acid şi în prezenţa acetonei are loc următoarea reacţie globală:

$$5I^- + 2MnO_4^- + 16H^+ = 5I^+ + 2Mn^{2+} + 8H_2O \qquad (1)$$

care se petrece în două etape:

$$5I^- + MnO_4^- + 8H^+ = \frac{5}{2} I_2 + Mn^{2+} + 4H_2O \qquad (2)$$

şi

$$\frac{5}{2} I_2 + MnO_4^- + 8H^+ = 5I^+ + Mn^{2+} + 4H_2O \qquad (3)$$

Aşadar în acest caz masa echivalentă a KI va fi 83,003.

Reacţia (2) este posibilă numai dacă există posibilitatea fixării I^+. Aceasta se poate realiza şi cu acetonă, iar pentru indicarea sfîrşitului titrării se poate folosi atît amidonul cît şi feroina. Se lucrează astfel: soluţia obţinută prin dizolvarea iodurii de potasiu exact cîntărite se acidulează cu H_2SO_4 pînă la concentraţia 1 n, apoi se adaugă acetonă pînă se obţine o concentraţie de 20%. Se titrează cu permanganat în prezenţă de feroină (2 picături soluţie $2{,}5 \cdot 10^{-2}$ m pentru 100 ml), pînă la decolorare presistentă 30 secunde.

Titrul soluţiei de permanganat va fi:

$$T = \frac{a \cdot 31{,}607}{n \cdot 83{,}003}$$

Scanned with OKEN Scanner

Ferocianura de potasiu $K_4[Fe(CN)_6] \cdot 3H_2O$, $M = 422{,}408$ este oxidată de permanganat în mediu acid după reacţia:

$$5[Fe(CN)_6]^{4-} + MnO_4^- + 8H^+ = 5[Fe(CN)_6]^{3-} + Mn^{2+} + 4H_2O$$

După dizolvarea în apă a cantităţii cîntărite de ferocianură se acidulează cu H_2SO_4 pînă la concentraţia 0,4 *n*, apoi se titrează cu permanganat în prezenţa de indicator redox (feroină, acid N-fenilantranilic, acid difenilaminsulfonic).

Titrul soluţiei de permanganat va fi:

$$T = \frac{a \cdot 31{,}607}{n \cdot 422{,}408}.$$

Titrul soluţiei de permanganat se verifică din timp în timp (o dată la o lună).

În cele ce urmează se vor descrie unele metode de determinare cu soluţia de permanganat. Deoarece, aşa după cum s-a arătat, permanganatul acţionează diferit după *p*H-ul soluţiei, determinările cu această soluţie oxidantă se pot grupa în:

— determinări în mediu acid (*p*H ≈ 0);
— determinări în mediu neutru sau aproape neutru:
— determinări în mediu puternic alcalin (*p*H ≈ 14).

b. Determinări directe

În mediu acid permanganatul acţionează după reacţia:

$$MnO_4^- + 8H^+ + 5e \rightleftharpoons Mn^{2+} + 4H_2O, \quad E_0 = 1{,}50 \text{ V} \quad (\text{la } p\text{H} = 0).$$

Sfîrşitul titrării se sesizează aşa cum s-a arătat deja, cu ajutorul permanganatului însuşi, în sensul că excesul de soluţie de permanganat colorează soluţia în roz. Dacă însă soluţia de permanganat este prea diluată, $10^{-2}n$, sau chiar mai diluată, atunci pentru observarea mai precisă a sfîrşitului titrării se foloseşte un indicator redox şi anume *o*-fenantrolina feroasă (feroina).

1. Determinarea fierului. Determinarea fierului cu ajutorul soluţiei de permanganat în mediu acid a fost realizată prima oară de Margueritte în 1846 [20]. Pentru obţinerea unui viraj net se lucrează întocmai cum s-a arătat la stabilirea titrului soluţiei de permanganat cu sare Mohr (p. 347)

Are loc următoarea reacţie:

$$5Fe^{2+} + MnO_4^- + 8H^+ = 5Fe^{3+} + Mn^{2+} + 4H_2O$$

şi deci

1 ml $KMnO_4$ 10^{-1} *n* corespunde la 5,5846 mg Fe.

Prezența ionului Cl^- împiedică titrarea, deoarece o parte a permanganatului se va consuma și pentru oxidarea unei părți a clorurii, după reacția:

$$10Cl^- + 2MnO_4^- + 16H^+ = 5Cl_2 + 2Mn^{2+} + 8H_2O.$$

Cu toate că sistemul: $Cl_2 + 2e \rightleftharpoons 2Cl^-$ are $E_0 = 1{,}36$ V ($pH \sim 0$) mai mic decît sistemul $MnO_4^- + 8H^+ + 5e \rightleftharpoons Mn^{2+} + 4H_2O$ cu $E_0 = 1{,}50$ V (la $pH = 0$), totuși reacția de oxidare a clorurii este foarte lentă și în consecință, consumul de permanganat în limitele de timp ale unei titrări (3—5 min) se poate neglija.

În prezența altui reducător însă (Fe^{2+}, $C_2O_4^{2-}$ etc.), reacția de oxidare a acestuia de către permanganat induce reacția de oxidare a clorurii și de aceea, în aceste condiții, prezența ionilor Cl^- deranjează titrarea.

Pentru înlăturarea acestui dezavantaj se adaugă în soluție o sare manganoasă, anume sulfat de mangan [21, 22]. În acest caz oxidarea ionului Cl^- de către permanganat este înlăturată (împiedicată).

Acțiunea sării manganoase se explică prin formarea (cu viteză mare) a bioxidului de mangan, respectiv un compus cu Mn^{4+}, care apoi oxidează tot cu o viteză mare ionul Fe^{2+} sau ionul oxalat și astfel reacția dintre permanganat și Cl^- este ocolită.

S-a constatat că și în prezența sării manganoase, dacă soluția de permanganat se adaugă într-un ritm rapid, are loc o oxidare a ionilor Cl^-, ceea ce duce la erori în titrarea respectivă. De aceea se va titra încet.

Sarea manganoasă în soluție sulfurică și fosforică se prepară în modul următor: (soluție Reinhardt-Zimmerman) 70 g $MnSO_4 \cdot 4H_2O$ se dizolvă la 500 ml apă, după care se adaugă 125 ml H_2SO_4 conc. ($d = 1{,}84$) și 125 ml H_3PO_4 de 85%; se aduce apoi cu apă la 1 000 ml.

Pentru 100—200 ml soluție feroasă care conține Cl^- (clorură sau acid clorhidric) se adaugă 25 ml soluție sare manganoasă, și se titrează la rece încet cu soluție de permanganat pînă la roz persistent.

S-a constatat mai tîrziu că soluția Reinhardt-Zimmerman poate fi înlocuită cu alte soluții, de exemplu: 4 ml soluție de KF 30% + 20 ml soluție Na_2SO_4 30% [23] sau 4—12 ml CH_3COONa 50% sau 10—40 ml borax 4% [24].

Determinarea fierului total. Soluția care conține o sare ferică va trebui în prealabil redusă la sarea feroasă, care apoi se va doza prin titrare cu permanganat. Se procedează în modul următor: în soluția ferică (10 ml) se adaugă un volum egal de HCl conc. și se încălzește pe sită, pînă aproape la fierbere; culoarea soluției ferice se intensifică mult; se adaugă picătură cu picătură dintr-o soluție de $SnCl_2$ (125 g $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ în 100 ml HCl conc. care se diluează la 1 000 ml după ce se mai adaugă 10 g staniu metalic) pînă la decolorare și încă o picătură în exces. După răcire, excesul de $SnCl_2$ se oxidează cu o soluție de $HgCl_2$ 5%; se formează Hg_2Cl_2 care, cu un mic exces de $SnCl_2$ (operația de reducere bine condusă), va apare numai sub forma unei opalescențe. Se adaugă apoi 25 ml soluție de sare magnanoasă

şi apă pînă la 150—200 ml, după care se titrează încet cu soluţia de permanganat pînă la roz slab persistent.

Reducerea Fe^{3+} la Fe^{2+} se poate realiza în condiţii comode şi cu ajutorul unui reductor cu zinc (fig. 59). Se lasă să treacă soluţia de Fe^{3+} cu un debit de 10—15 ml pe minut, apoi se spală de 3—4 ori cu 5—10 ml H_2SO_4 10^{-2} n şi final cu apă distilată.

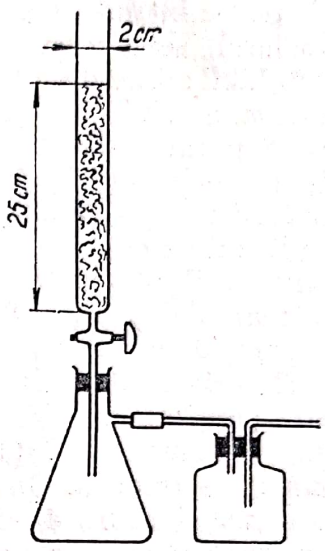


Fig. 59. Reductor.

2. Determinarea acidului oxalic şi a oxalaţilor. Se face în acelaşi mod ca şi stabilirea titrului soluţiei de permanganat cu ajutorul acidului oxalic sau al oxalatului de sodiu.

3. Determinarea calciului. Determinarea cu ajutorul soluţiei de permanganat se poate efectua în două moduri:

— se titrează cu permanganat acidul oxalic corespunzător calciului din proba luată în lucru sau

— se precipită calciul cu un exces dintr-o soluţie titrată de acid oxalic (în prezenţa amoniacului) sau oxalat de amoniu, urmînd a se retitra acest exces.

După prima metodă se procedează în modul următor: în soluţia de sare de calciu acidulată cu 4—5 picături soluţie HCl n se adaugă acid oxalic în exces. Se aduce la fierbere şi se neutralizează cu amoniac în exces slab (miros slab de amoniac). Are loc următoarea reacţie:

$$CaX_2 + (NH_4)_2C_2O_4 = CaC_2O_4 + 2NH_4X.$$

Se lasă în repaus 4—12 ore, apoi se filtrează şi se spală precipitatul cu apă caldă pînă nu mai conţine oxalat (0,5—1,0 ml filtrat acidulat cu 1—2 picături de H_4SO_4 n, cu o picătură $KMnO_4$ 10^{-2} n, rămîne roz). Se sparge filtrul cu o baghetă de sticlă subţiată şi se aduce precipitatul într-un flacon cu ajutorul stropitorului, spălînd totodată şi bagheta la capătul subţiat. Se spală apoi filtrul cu o soluţie de H_2SO_4 n, apoi cu apă caldă şi se adaugă în flacon 20 ml H_2SO_4 20%, după care se titrează cu permanganat la 70—80°C. Au loc următoarele reacţii:

$$CaC_2O_4 + H_2SO_4 = CaSO_4 + H_2C_2O_4$$

şi

$$5H_2C_2O_4 + 2KMnO_4 + 3H_2SO_4 = 10CO_2 + 2MnSO_4 + K_2SO_4 + 8H_2O.$$

1 ml $KMnO_4 10^{-1}$ n corespunde la 2,004 mg Ca.

Se poate introduce precipitatul împreună cu hîrtia de filtru în flacon (după spălare), se dizolvă oxalatul ce calciu cu H_2SO_4 şi se titrează după un prealabil adaos de sulfat de mangan (2 ml dintr-o soluţie 7% $MnSO_4 \cdot 4H_2O$), pentru a împiedica oxidarea hîrtiei de către permanganat [25].

Separarea de apele-mame a precipitatului de oxalat de calciu se poate face şi prin centrifugare (în analizele rapide). Se spală în eprubeta de centrifugă cu apă caldă şi se centrifughează pînă nu mai conţine oxalat. Precipitatul de oxalat de calciu astfel purificat se dizolvă în eprubeta de centrifugă în H_2SO_4 20%, după care soluţia se aduce cantitativ într-un flacon. Se mai adaugă 10—15 ml soluţie H_2SO_4 20% şi se titrează la cald (70—80°C) cu soluţia de permanganat.

După cea de-a doua metodă se procedează în modul următor. În soluţia care conţine sare de calciu se adaugă 0,5—1,0 g NH_4Cl şi se alcalinizează slab cu amoniac după care se adaugă un exces dintr-o soluţie titrată de oxalat de amoniu. Operaţia se execută într-un balon cotat, se aduce cu apă la semn şi după 4—12 ore se filtrează printr-un filtru uscat (filtratul se prinde într-un vas uscat). Se îndepărtează primii 10—15 ml, iar din rest se ia o cotă-parte în care se determină prin titrare cu permanganat, excesul de oxalat.

4. **Determinarea cromului.** se bazează pe determinarea excesului de oxalat [26] neangajat de Cr^{3+} în acvo-complexul solubil format după reacţia:

$$Cr^{3+} + 2C_2O_4^{2-} + 2H_2O \rightleftharpoons [Cr(C_2O_4)_2(H_2O)_2]^-$$

5. **Determinarea apei oxigenate.** Apa oxigenată funcţionează atît ca oxidant, după reacţia:

$$H_2O_2 + 2H^+ + 2e = 2H_2O\,;\; E = 1{,}80 + 0{,}029\ \lg [H_2O_2][H^+]^2,$$

cît şi ca reducător, după reacţia:

$$H_2O_2 - 2e \rightleftharpoons 2H^+ + O_2\,;\; E = 0{,}68 + 0{,}029\ \lg \frac{[H^+]^2}{[H_2O_2]}\,.$$

În soluţie acidă permanganatul este redus după reacţia:

$$5H_2O_2 + 2KMnO_4 + 3H_2SO_4 = 5O_2 + 2MnSO_4 + K_2SO_4 + 8H_2O.$$

Din reacţie se vede că pentru un echivalent-gram de permanganat rezultă 0,5 mol oxigen, adică $\frac{22\,390}{2} = 11\,195$ ml, dintre care numai jumătate provin din apa oxigenată, adică $\frac{11\,195}{2} = 5\,598$ ml (la 0°C şi 1 at.).

Concentraţia apei oxigenate se exprimă în volume, adică litri oxigen ce pot rezulta dintr-un litru de soluţie.

1 ml $KMnO_4$ 10^{-1} n corespunde la 0,5598 ml oxigen.

6. **Determinarea nitriţilor.** În mediu acid, nitritul este oxidat de către permanganat pînă la nitrat după reacţia:

$$5HNO_2 + 2KMnO_4 + 3H_2SO_4 = 5HNO_3 + 2MnSO_4 + K_2SO_4 + 3H_2O.$$

Deoarece nitriţii sînt descompuşi de către acidul sulfuric, iar acidul azotos astfel rezultat ($2NaNO_2 + H_2SO_4 = 2HNO_2 + Na_2SO_4$) este oxidat parţial de către oxigen, iar altă parte se descompune după reacţia $2HNO_2 = H_2O + NO + NO_2$ şi deci o parte din gazele rezultate se pot pierde. Titrarea nu se execută direct, ci în modul următor: într-un volum din soluţie de permanganat (20—30 ml) se adaugă soluţia de nitrit, astfel încît să fie exces de permanganat; se acidulează cu 5—10 ml H_2SO_4 *n*, se închide flaconul şi după 15 min se titrează excesul de permanganat adăugînd în soluţie KI, iar iodul rezultat se titrează cu tiosulfat ($2KMnO_4 + 10KI + 8H_2SO_4 = 2MnSO_4 + 6K_2SO_4 + 8H_2O + 5I_2$).

7. **Determinarea zaharurilor reducătoare** (faţă de Cu^{2+}). În soluţie alcalină şi la cald, sărurile cuprice (sulfatul) oxidează o serie de zaharuri şi de alte substanţe organice, iar sarea cuprică trece în oxid cupros roşu-cărămiziu.

În soluţie sulfurică, oxidul cupros este oxidat de către sărurile ferice, în sare cuprică, după reacţia:

$$Cu_2O + Fe_2(SO_4)_3 + H_2SO_4 = 2CuSO_4 + 2FeSO_4 + H_2O.$$

Sarea feroasă rezultată se titrează apoi cu permanganat în soluţie sulfurică.

Pentru oxidarea zaharului reducător, se foloseşte o soluţie cuprică alcalină (soluţia Fehling), în care cuprul este trecut într-un complex tartric. Se lucrează cu următoarele soluţii: *soluţia cuprică conţine* 40 g $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ la litru, *soluţia tartrică* conţine 200 g tartrat neutru de sodiu şi potasiu la litru (sare Seignette) şi 150 g NaOH.

Se iau 10 ml soluţie cuprică şi 10 ml soluţie tartrică şi se amestecă într-un pahar sau capsulă (se colorează în albastru închis din cauza complexului tartrato-cupric). Se aduce la fierbere şi dintr-o biuretă se lasă să picure soluţia zahărului reducător pînă la decolorare parţială, deci cu un exces de sare cuprică. Se menţine la fierbere exact 3 min. Precipitatul de Cu_2O se filtrează la cald printr-un creuzet de sticlă poroasă şi se spală bine cu apă fierbinte. Se aduce apoi pe filtru soluţia de sulfat feric care conţine şi soluţie *n* de H_2SO_4.

Se trage uşor la trompă şi după dizolvarea precipitatului se spală cu o soluţie *n* de H_2SO_4. Se adaugă în soluţia rezultată H_2SO_4 *n*, pînă la un volum total de 50—70 ml şi apoi 5 ml H_3PO_4 80%.

Se titrează apoi repede sulfatul feros rezultat cu soluţia de permanganat.

1 ml $KMnO_4$ 10^{-1} *n* corespunde la 6,3546 mg Cu.

Din tabele se găseşte apoi cantitatea de zahăr reducător existent în proba analizată, corespunzător cantităţii de cupru în mg.

Scanned with OKEN Scanner

8. **Determinarea vanadiului** (*IV*). Sărurile de vanadiu sînt oxidate de permanganat în mediu acid la vanadat, după reacţia:

$$5VO^{2+} + MnO_4^- + 6H_2O = 5VO_3^- + Mn^{2+} + 12H^+.$$

La temperatura obişnuită reacţia este prea înceată şi de aceea se titrează la 80°C. În prezenţă de acid fosforic (2,5 ml soluţie $d = 1{,}7$) care catalizează reacţia, titrarea în soluţie de H_2SO_4 10^{-1} —1 *n* se poate efectua la temperatura camerii [27]. Titrarea cu soluţii mai diluate de permanganat, sau cu soluţii mai concentrate, dar în prezenţa de Cr^{3+}, se efectuează în prezenţă de feroină ca indicator.

În mediu suficient de acid, vanadiu (V) se găseşte în întregime sau parţial sub forma de ioni VO_2^+.

Dacă în proba de analizat vanadiul se găseşte sub formă pentavalentă, se va reduce în mediu de H_2SO_4 cu SO_2 la fierbere:

$$2VO_3^- + SO_2 + 6H^+ = 2VO^{2+} + H_2SO_4 + 2H_2O.$$

Bioxidul de sulf în exces se îndepărtează prin trecerea unui curent de bioxid de carbon, iar soluţia astfel obţinută se titrează cu permanganat în modul descris.

1 ml $KMnO_4$ 10^{-1} *n* corespunde la 5,0942 mg V.

9. **Determinarea uraniului.** Uraniul tetravalent este oxidat de permanganat după reacţia:

$$5U^{4+} + 2MnO_4^- + 2H_2O = 5UO_2^{2+} + 2Mn^{2+} + 4H^+.$$

Pentru reducerea uraniului hexavalent la tetravalent se foloseşte amalgam de zinc (1—2% Hg) sau un reductor cu amalgam de zinc. În parte uraniul se reduce pînă la U^{3+}, care este apoi oxidat cu un curent de aer la U^{4+}. Modul de lucru este descris la p. 395.

Dacă se foloseşte amalgam de bismut în soluţie de H_2SO_4 10—12 *n* sau de HCl 5—6 *n*, reducerea uraniului se face de la început numai pînă la U^{4+}.

Soluţiei verzui de U^{4+} i se adaugă 15 ml soluţie $FeCl_3$ 2%, 10 ml H_3PO_4 de 85%, pentru 100 ml, apoi se titrează în prezenţă de acid difenilaminsulfonic, de difenilamină sau de feroină.

1 ml $KMnO_4$ 10^{-1} *n* corespunde la 11,9015 mg U.

10. **Determinarea molibdenului.** Molibdenul pentavalent este oxidat de permanganat în mediu acid după reacţia:

$$5MoO_2^+ + MnO_4^- + 6H_2O = 5MoO_4^{2-} + Mn^{2+} + 12H_2O.$$

Este deci necesară reducerea prealabilă a molibdatului, ceea ce se realizează cu ajutorul mercurului (p. 385).

Scanned with OKEN Scanner

În soluţia care conţin HCl pînă la concentraţia 2 *n* se adaugă 3 ml H_3PO_4 cu $d = 1{,}7$ (pentru 100 ml soluţie) şi 25 ml soluţie $MnSO_4$ (p. 350), apoi se titrează cu încetul.

1 ml $KMnO_4$ 10^{-1} *n* corespunde la 9,594 mg Mo.

11. **Determinarea tiocianaţilor.** În mediu acid, tiocianaţii sînt oxidaţi de permanganat după reacţia:

$$5SCN^- + 6MnO_4^- + 13H^+ = 5SO_4^{2-} + 6Mn^{2+} + 5HCN + 4H_2O.$$

Rezultate exacte se obţin dacă titrarea se efectuează în prezenţă de ICl + CCl_4. În acest caz au loc următoarele reacţii:

$$SCN^- + 6ICl + 4H_2O = SO_4^{2-} + 3I_2 + HCN + 7H^+ + 6Cl^-$$

şi

$$\frac{5}{2} I_2 + MnO_4^- + 8H^+ + 5Cl^- = 5ICl + Mn^{2+} + 4H_2O.$$

Modul de lucru. Soluţiei de tiocianat care se găseşte într-un flacon de titrare cu dop rodat i se adaugă 10 ml soluţie ICl $2{,}5 \cdot 10^{-2}$ *m*, HCl pînă la concentraţia de 1,5 — 2 *n* şi 3—4 ml tetraclorură de carbon, apoi se titrează cu soluţia de permanganat. Aproape de sfîrşitul titrării, soluţia se adaugă în picături şi se agită bine. La punctul de echivalenţă are loc trecerea culorii tetraclorurii de carbon de la violet (I_2) la galben (ICl), iar soluţia apoasă se colorează în roz. Avem deci o indicare dublă a sfîrşitului titrării [28].

1 ml soluţie 10^{-1} *n* de permanganat corespunde la 0,968 mg SCN^-.

c. Determinarea permanganometrică indirectă prin multiplicare a cationilor

1. **Determinarea cadmiului şi zincului.** Determinarea directă cu permanganat a cationilor ce nu se mai pot oxida este exclusă în mod evident. În mod indirect există însă posibilitatea determinării cationilor, dacă se vor precipita în prealabil cu un anion simplu sau complex, care, fiind reducător, se poate oxida cu permanganat după o stoichiometrie cunoscută şi reproductibilă în condiţii de lucru nu prea pretenţioase.

Dintre o serie de anioni reducători faţă de permanganat, ionul SCN^- sau cei complecşi cu SCN^- prezintă o serie de avantaje, şi anume:

a) Formează combinaţii greu solubile cu o serie de ioni simpli sau complecşi. Astfel avem CuSCN, PbOHSCN şi mai ales precipitatele din clasa $[MAn](SCN)_2$ în care A este piridina, *o*-fenantrolina, α, α′-dipiridilul, iar $M^{2+} = Cu^{2+}$, Zn^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Mn^{2+}, Cd^{2+}, Fe^{2+} Pt^{2+}, Pd^{2+}. Tot aici trebuie să amintim precipitatele pe care le dau o serie de ioni complecşi ca: $[Cr(NH_3)_2(SCN)_4]^-$, $[Cr(SCN)_6]^{3-}$, $[Hg(SCN)_4]^{2-}$ etc., cu mulţi cationi anorganici simpli sau complecşi (Bi^{3+}, Cu^{2+}, Cd^{2+}, Hg^{2}, Ag^+, Tl^+ etc.).

b) Stoichiometria reacţiei de titrare este foarte avantajoasă, întrucît pentru 1 mol SCN^- se consumă 6 echivalenţi-gram de MnO_4^-, conform reacţiei:

$$5SCN^- + 6MnO_4^- + 13H^+ = 6Mn^{2+} + 5SO_4^{2-} + 5HCN + 4H_2O.$$

Titrarea SCN^- cu MnO_4^- se realizează uşor în mediu de HCl 1,5 — 2,0 *n* şi în prezenţă de ICl şi CCl_4. Se titrează apoi cu soluţie de $KMnO_4$ pînă la decolorarea soluţiei violete de I_2 în CCl_4 şi colorarea concomitentă a soluţiei apoase în roz cu $KMnO_4$ [26].

2. **Determinarea cadmiului după precipitarea ca reineckat** $Cd[Cr(SCN)_4(NH_3)_3]_2$ [29]. Soluţia care în 10 ml conţine 2—20 mg cadmiu se acidulează cu HCl pînă la o concentraţie de 0,2—2 *n*, apoi se adaugă 10 ml dintr-o soluţie 2,5%, proaspăt preparată, de sare Reinecke. Are loc reacţia:

$$Cd^{2+} + 2NH_4[Cr(SCN)_4(NH_3)_2] = Cd[Cr(SCN)_4(NH_3)_2]_2 + 2NH_4^+.$$

Paharul cu precipitatul se introduce 15 min. într-o baie de apă încălzită la 40—50 °C, apoi se răceşte la 5—8 °C. Se lasă 30 min. agitînd din cînd în cînd, apoi se filtrează printr-o pîlnie filtrantă la trompă, pe hîrtie bandă albastră. Paharul în care a avut loc precipitarea şi precipitatul se spală de 3 ori cu cîte 5 ml apă răcită la 5—8 °C. Precipitatul astfel obţinut, împreună cu hîrtia de filtru, este trecut în paharul în care a avut loc precipitarea, se tratează cu 10 ml soluţie de NaOH 5% apoi se fierbe pînă la dispariţia culorii roz a precipitatului şi apariţia hidroxidului cromic verde. Se răceşte şi se adaugă cantitatea necesară de HCl conc. încît să se obţină o concentraţie de 1,2—2 *n*, apoi se titrează cu $KMnO_4$ în prezenţă de ICl + + cloroform în condiţiile descrise (p. 355).

Stoichiometria reacţiei de titrare este foarte avantajoasă. Într-adevăr, pentru un echivalent de Cd^{2+} se consumă 24 echivalenţi de permanganat (multiplicare). Eroarea nu întrece $\pm$ 0,5%.

1 ml $KMnO_4$ 10^{-1} *n* corespunde la 0,2342 mg Cd.

3. **Determinarea zincului după precipitare ca** $[Zn(NH_3)_4][Cr(SCN)_4(NH_3)_2]_2$ [29]. Soluţia care conţine 2—15 mg zinc se tratează în picături cu o soluţie de amoniac pînă la dizolvarea precipitatului format la început. În soluţia astfel pregătită se adaugă în picături şi agitînd 10 ml soluţie proaspăt preparată de sare Reinecke 2,5%. Are loc reacţia:

$$[Zn(NH_3)_4]^{2+} + 2NH_4[Cr(SCN)_4(NH_3)_2] =$$
$$= [Zn(NH_3)_4][Cr(SCN)_4(NH_3)_2]_2 + 2NH_4^+.$$

Se lasă precipitatul 15 minute la temperatura camerei, agitînd din cînd în cînd. În continuare se lucrează întocmai ca pentru cadmiu.

1 ml $KMnO_4$ 10^{-1} *n* corespunde la 0,1362 mg Zn.

Scanned with OKEN Scanner

d. Determinarea permanganometrică indirectă a oxidanţilor

Se adaugă oxidantului un exces de reducător potrivit (acid oxalic, arsenit sare Mohr), care apoi se retitrează cu permanganat.

1. Determinarea bioxidului de mangan. Se cîntăreşte o anumită cantitate din substanţa de analizat cît mai fin pulverizată (trecută prin sita de 4 900 ochiuri/cm²), se aduce într-un flacon şi se adaugă puţin bicarbonat după care se introduce un exces dintr-o soluţie acidă titrată de sulfat feros. Are loc următoarea reacţie:

$$MnO_2 + 2FeSO_4 + 2H_2SO_4 = MnSO_4 + Fe_2(SO_4)_3 + 2H_2O.$$

Se degajă în acelaşi timp CO_2 care împiedică oxidarea ionului feros de către oxigenul atmosferic. După ce bioxidul de mangan s-a dizolvat, excesul de sulfat se titrează cu permanganat în modul cunoscut.

Pentru sistemul:

$$MnO_2 + 4H^+ + 2e \rightleftharpoons Mn^{2+} + 2H_2O$$

$$E_0 = 1{,}30 \text{ V}.$$

1 ml $FeSO_4$ 10^{-1} n corespunde la 4,3468 mg MnO_2.

Pentru determinarea bioxidului de mangan se poate folosi şi soluţia de acid oxalic. Unei cantităţi din substanţa de analizat i se adaugă un exces din soluţia de acid oxalic, se acidulează apoi cu H_2SO_4 pînă la soluţie n şi după dizolvarea completă, se titrează excesul cu permanganat. Are loc următoarea reacţie:

$$MnO_2 + H_2C_2O_4 + H_2SO_4 = MnSO_4 + 2CO_2 + 2H_2O$$

1 ml $H_2C_2O_4$ 10^{-1} n corespunde la 4,3468 mg MnO_2.

2. Determinarea cloraţilor. În soluţie acidă, cloraţii oxidează ionul feros după reacţia:

$$KClO_3 + 6FeSO_4 + 3H_2SO_4 = KCl + 3Fe_2(SO_4)_3 + 3H_2O$$

Viteza reacţiei depinde de concentraţia cloratului, de concentraţia în ioni de hidrogen şi de temperatură. Pentru sistemul $ClO_3^- + 6H^+ + 6e \rightleftharpoons Cl^- + 3H_2O$, $E_0 = 1{,}45$ V (calculat la $pH = 0$), deci cu toate că are un potenţial ridicat, viteza de oxidare este în general redusă şi alături de factorii amintiţi mai înainte catalizatorii (OsO_4, $RuCl_3$) accelerează mult viteza.

Se lucrează în modul următor: în soluţia de clorat se adaugă un exces din soluţia titrată de sulfat feros şi se acidulează apoi cu H_2SO_4 astfel încît concentraţia soluţiei să fie aproximativ 20%. Se închide vasul şi după 5—10 min. se titrează excesul de sulfat feros cu permanganat.

1 ml $FeSO_4$ 10^{-1} n corespunde la 2,0425 mg $KClO_3$.

Scanned with OKEN Scanner

În prezența catalizatorilor (OsO_4, $RuCl_3$), se va lucra în mediu mai puțin acid ($2n$) și titrarea excesului de sulfat feros se va face după 1—2 min. de la adăugare.

e. Permanganometria în soluție neutră sau aproape neutră

Metodele de determiare cu permanganat în soluție neutră sau aproape neutră (slab acidă) sînt puțin numeroase și se bazează pe următorul mod de acțiune al permanganatului:

$$MnO_4^- + 4H^+ + 3e \rightleftharpoons MnO_2 + 2H_2O$$

$E_0 = 1{,}67$ V. Așadar, într-o asemenea titrare rezultă bioxid de mangan sau acid manganos H_2MnO_3, precipitat brun care se depune ușor pe fundul vasului în care se lucrează.

Normalitatea soluției titrante se va calcula în acest caz considerînd că echivalentul gram al permanganatului în această reacție este:

$$\frac{KMnO_4}{3} = \frac{158{,}038}{3} = 52{,}679 \text{ g.}$$

1. Determinarea manganului [30]. Schematic, reacția dintre permanganat și o sare manganoasă se poate scrie astfel:

$$2\,MnO_4^- + 3Mn^{2+} + 2H_2O = 5MnO_2 + 4H^+.$$

La această reacție participă două sisteme redox, și anume:

$$MnO_4^- + 3e + 4H^+ \rightleftharpoons MnO_2 + 2H_2O,\ E_0 = 1{,}67 \text{ V și}$$

$$MnO_2 + 2e + 4H^+ \rightleftharpoons Mn^{2+} + 2H_2O,\ E_0 = 1{,}30 \text{ V.}$$

Titrarea are loc în soluție slab acidă și se poate scrie în modul următor:

$$2KMnO_4 + 3MnSO_4 + 7H_2O = 5H_2MnO_3 + K_2SO_4 + 2H_2SO_4.$$

În soluție neutră, consumul de permanganat este puțin mai redus decît ar rezulta din reacție și de aceea titrarea se execută în soluție slab acidă, cînd metoda duce la rezultate exacte, cu condiția ca o parte a ionilor de Mn^{2+} să nu fie precipitată ca bimanganit manganos, din cauza reacției:

$$MnSO_4 + 2H_2MnO_3 = Mn(HMnO_3)_2 + H_2SO_4.$$

În scopul împiedicării acestei reacții de pe urma căreia o parte a manganului ar fi sustrasă de la reacția cu permanganat, în soluție se adaugă sulfat de zinc [31] care cu acidul manganos va precipita bimanganitul de zinc:

$$ZnSO_4 + 2H_2MnO_3 = Zn(HMnO_3)_2 + H_2SO_4.$$

Scanned with OKEN Scanner

Se lucrează în modul următor: soluţia de sulfat manganos se neutralizează prin adaos de ZnO, pînă cînd acesta rămîne în suspensie, după care se acidulează slab cu cîteva picături de HNO_3, $d = 1{,}2$. Se adaugă 10 ml dintr-o soluţie de $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ 10% şi se încălzeşte pe sită aproape de fierbere după o prealabilă diluare cu apă pînă la 200 ml.

Se titrează cu permanganat pînă cînd soluţia de deasupra precipitatului brun se colorează în roz slab cu excesul de permanganat. La titrarea următoare se adaugă dintr-o dată tot volumul de soluţie de permanganat folosit în prima titrare, agitîndu-se în acelaşi timp, apoi se continuă titrarea pînă la roz slab persistent.

1 ml $KMnO_4$ 10^{-1} n corespunde la 2,7469 mg Mn.

2. **Determinarea cromului** [32]. În soluţie slab acidă, sărurile cromice sînt oxidate de către permanganat în cromat după reacţia:

$$Cr^{3+} + MnO_4^- + 3H_2O = CrO_4^{2-} + H_2MnO_3 + 4H^+$$

Acidul care rezultă din reacţie transformă cromatul în bicromat:

$$2CrO_4^{2-} + 2H^+ \rightleftharpoons Cr_2O_7^{2-} + H_2O,$$

astfel încît soluţia limpede de deasupra precipitatului brun este atît de colorată încît excesul de permanganat de la sfîrşitul titrării nu se mai poate observa. Este necesară deci nu numai împiedicarea creşterii concentraţiei ionilor de hidrogen, dar şi îndepărtarea prin precipitare a ionilor CrO_4^{2-}. În acest scop se adaugă acetat de sodiu şi o sare de bariu. Aşadar mai au loc şi următoarele reacţii:

$$CH_3—COONa + H^+ = CH_3 — COOH + Na^+$$

$$CrO_4^{2-} + Ba^{2+} = BaCrO_4.$$

Pentru $BaCrO_4$, $S = 2 \cdot 10^{-10}$.

În aceste condiţii este posibilă autoindicarea sfîrşitului titrării, cu excesul de permanganat.

Este de menţionat că adaosul de acetat de sodiu mai este necesar şi pentru menţinerea în soluţie a cromului, cu care formează un complex destul de stabil.

Se lucrează în modul următor: în soluţia de sare cromică se adaugă 2 g acetat de sodiu şi 1 g $BaCl_2$, apoi se încălzeşte la fierbere şi se titrează cu soluţia de permanganat pînă cînd lichidul de deasupra precipitatului (H_2MnO_3 şi $BaCrO_4$) se colorează în slab roz.

1 ml $KMnO_4$ 10^{-1} n corespunde la 1,7332 mg Cr.

19-54

Scanned with OKEN Scanner

f. Permanganometria în mediu puternic alcalin [33]

În mediu puternic alcalin, permanganatul acţionează cu viteză mare şi cu singură sarcină după reacţia:

$$MnO_4^- + e \rightleftharpoons MnO_4^{2-},\ E_0 = 0{,}61\ V\ (\text{în KOH } n).$$

În mediu alcalin există posibilitatea ca manganatul să acţioneze de asemenea ca un oxidant după reacţia:

$$MnO_4^{2-} + 2H_2O + 2e \rightleftharpoons MnO_2 + 4OH^-.$$

$E_0 = 0{,}50$ V, în KOH n, însă în general viteza acestei reacţii este redusă.

Multe substanţe se oxidează cu permanganatul numai în mediu alcalin după o reacţie bine definită, adică după o reacţie care să ducă în condiţiile obişnuite de lucru totdeauna la aceleaşi produse.

Unele substanţe organice se oxidează cu permanganat şi în mediu acid, dar consumul de permanganat nu corespunde totdeauna aceleaşi reacţii: cu alte cuvinte, factorii care sînt greu de controlat în timpul analizei joacă un rol mare în mersul reacţiei de oxidare. În mediu alcalin, pentru unele din aceste substanţe acest dezavantaj este înlăturat la titrarea lor cu permanganat.

Echivalentul-gram al permanganatului pentru titrarea în mediu alcalin va fi în mod evident:

$$\frac{KMnO_4}{1} = 158{,}038.$$

În soluţia alcalină a substanţei de analizat se adaugă un exces din soluţia de permanganat şi după 5—10 min (în unele cazuri 30 min), timp în care substanţa a fost oxidată se retitrează excesul de permanganat fie cu o soluţie de formiat de sodiu în mediu alcalin, fie cu o soluţie de acid oxalic în mediu acid (H_2SO_4) şi în prezenţa sulfatului de mangan.

1. Titrarea excesului de permanganat cu formiat în mediu alcalin [34], se bazează pe reacţia:

$$2KMnO_4 + HCOONa + 3NaOH = 2Na_2MnO_4 + K_2CO_3 + 2H_2O$$

Pentru a împiedica oxidarea formiatului de către manganat, după reacţia:

$$HCOONa + Na_2MnO_4 = Na_2CO_3 + MnO_2 + NaOH$$

se adaugă clorură de bariu, pentru precipitarea manganatului de bariu ($S = 2{,}46 \cdot 10^{-10}$), de culoare verde-închis, după reacţia:

$$Ba^{2+} + Na_2MnO_4 = BaMnO_4 + 2Na^+.$$

În acest mod, pe de o parte se împiedică o reacţie secundară, dar în acelaşi timp, se creează condiţia esenţială pentru observarea sfîrşitului reacţiei, prin decolorarea soluţiei verzi, o dată cu precipitarea manganatului ca sare de bariu.

Prezenţa sulfatului poate împiedica titrarea deoarece o dată cu adaosul clorurii de bariu, precipită şi sulfatul de bariu care include cantităţi apreciabile de permanganat. De aceea, înaintea analizei, ionul sulfat se îndepărtează prin precipitarea sa cu clorură de bariu.

Viteza reacţiei dintre permanganat şi formiat în mediu alcalin depinde mult de concentraţia permanganatului şi, de aceea, spre sfîrşitul titrării se aşteaptă puţin după fiecare adaos de formiat şi se adaugă totodată un catalizator, şi anume azotat de nichel, de cobalt, de cupru sau de argint.

Sînt necesare următoarele soluţii:

— soluţia de permanganat aproximativ 10^{-1} n şi cu titrul stabilit faţă de acid oxalic aşa după cum s-a arătat (p. 346).

— soluţie de NaOH, 30%,

— soluţie: 30 g $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ la 100 ml apă.

— soluţie: 1 g $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ în 100 ml apă şi

— soluţie: 3,4 g HCOONa (puris,, uscat) şi 5 g NaOH în 1 l apă fiartă.

Titrul soluţiei de formiat de sodiu se stabileşte în modul următor: unui volum de 20 ml soluţie de $KMnO_4$ 10^{-1} n, i se adaugă 10 ml NaOH 30% şi 15 ml din soluţia de $BaCl_2$, se diluează la 100 ml şi se titrează apoi cu soluţia de formiat la temperatura obişnuită pînă cînd soluţia de deasupra precipitatului de $BaMnO_4$ este numai roz slab. Se adaugă 0,5 ml soluţie azotat de nichel şi se continuă titrarea în picături şi sub agitare puternică pînă la decolorarea soluţiei. Dacă decolorarea nu se obţine după un adaos de 2—2,5 ml formiat, atunci se adaugă din nou 5—10 picături soluţie de catalizator (azotat de nichel) şi se tirează apoi pînă la decolorarea soluţiei.

Titrul soluţei de formiat va fi:

$$T = \frac{n \cdot T \cdot 34{,}004}{n_1 \cdot 158{,}038},$$

în care:

n reprezintă numărul de mililitri de soluţie de permanganat;

T — titrul soluţiei de permanganat;

n_1 — numărul de mililitri soluţie de formiat folosit.

Soluţia de formiat nu este prea stabilă şi de aceea titrul său se verifică din cînd în cînd cu ajutorul soluţiei de permanganat.

Pentru cantităţi mai mici de substanţe se va lucra cu soluţii 10^{-2} n de permanganat şi în acest caz se va lucra de asemenea cu soluţie 10^{-2} n de formiat (0,34 g HCOONa şi 5 g NaOH la 1 000 ml), al cărei titru se va stabili ca şi pentru soluţia $10^{-1}n$.

Se lucrează în modul următor: se ia un volum de 20 ml soluţie de 10^{-1} n sau 10^{-2} n de $KMnO_4$, i se adaugă 10 ml soluţie de NaOH 30% şi 10—20 ml

din soluţia substanţei de analizat (liberă de sulfat) . Se lasă 10 min la temperatura obişnuită, se adaugă 15 ml din soluţia $BaCl_2$ şi apă pînă la un volum total de 100 ml, după care se titrează cu soluţia de formiat. Spre sfîrşitul titrării cu formiat a excesului de permanganat, se adaugă 0,5 ml soluţie de azotat de nichel şi se continuă titrarea pînă la decolorarea soluţiei de deasupra precipitatului de $BaMnO_4$ (v. stabilirea titrului soluţiei de formiat cu permanganat).

1 ml HCOONa 10^{-1} *n* corespunde la 15,8038 mg $KMnO_4$.

Din cantitatea totală de permanganat adăugată iniţial, scăzînd cantitatea titrată cu formiat, se obţine cantitatea de permanganat consumată în reacţia de oxidare a substanţei analizate.

În tabela 92 sînt arătate unele substanţe care se pot determina cu ajutorul acestei metode.

Tabela 92

Substanţe care se pot determina cu ajutorul soluţiilor de permanganat şi formiat

Substanţa	Echivalenţi-gram oxigen pentru un mol substanţă	Produsul de oxidare	Substanţa	Echivalenţi-gram oxigen pentru un mol substanţă	Produsul de oxidare
Hipofosfit	4	Fosfat	Cianură	2	Cianat
Fosfit	2	Fosfat	Alcool metilic	6	CO_2 + apă
Iodură	8	Periodat	Aldehidă formică	4	CO_2 + apă
Iodat	2	Periodat	Formiat	2	CO_2 + apă

În soluţie 1 *n* de NaOH, retitrînd excesul de permanganat tot cu acid formic, se poate determina şi Pb^{2+} (0,7 — 37 mg) şi Tl^{+} (1—45 mg) cu o eroare care, în general, nu întrece $\pm$ 0,5%.

2. **Titrarea excesului de permanganat cu acid oxalic în mediu acid** [35]. După această metodă excesul de permanganat se titrează cu acid oxalic după o prealabilă acidulare cu acid sulfuric. Acidul oxalic se adaugă de asemenea în exces, urmînd ca acest exces, să se titreze cu permanganat în prezenţa sulfatului de mangan. Sînt necesare următoarele soluţii: soluţie $KMnO_4$ 10^{-1} *n*, $2 \cdot 10^{-2}$ *n* şi 10^{-3} *n*, soluţie NaOH 30%, soluţie de acid oxalic $5 \cdot 10^{-1}$ *n*, şi $5 \cdot 10^{-2}$ *n*, soluţie H_2SO_4 45% şi soluţie: 50 g $MnSO_4 \cdot 4H_2O$ la 1 000 ml. Soluţiile de permanganat şi acid oxalic 10^{-2} *n* se folosesc pentru titrare atunci cînd se lucrează cu cantităţi mai mici de substanţă.

Titrul soluţiei de $KMnO_4$ se stabileşte cu acid oxalic în modul cunoscut.

Pentru analiză se procedează în modul următor: se ia un volum de 20 ml soluţie de $KMnO_4$ 10^{-1} *n*, sau 10^{-2} *n*, şi se alcalinizează cu 10 ml soluţie NaOH 30%, după care se adaugă soluţia de analizat într-o aşa cantitate încît să reducă cel mult 10 ml şi cel puţin 2 ml din soluţia de per-

manganat. După 10 min se acidulează cu 10 ml soluţie H_2SO_4 45%, se adaugă un exces din soluţia titrată de acid oxalic $5 \cdot 10^{-1}$ n, sau $5 \cdot 10^{-2}$ n, şi 10 ml soluţie de sulfat de mangan.

Se încălzeşte la 50 °C şi se titrează excesul de acid oxalic cu soluţia $2 \cdot 10^{-2}$ n de permanganat sau cu soluţia $2 \cdot 10^{-3}$ n, dacă iniţial s-a adăugat soluţia 10^{-2} n de permanganat.

Din cantitatea totală de acid oxalic adăugat, scăzînd cantitatea titrată cu permanganat (31,607 g $KMnO_4$, pentru 63,033 g $H_2C_2O_4$), se obţine cantitatea de acid oxalic oxidată în mediu acid de către excesul de permanganat adăugat iniţial pentru oxidarea în soluţie alcalină a substanţei analizate. Cunoscînd excesul de acid oxalic, se calculează cantitatea de permanganat în exces, plecînd de la raportul: 63,033 g $H_2C_2O_4$ pentru 31,607 g $KMnO_4$, care scăzută din cantitatea totală de permanganat adăugată, dă cantitatea de permanganat consumată în reacţia de oxidare a substanţei de analizat.

În tabela 93 sînt arătate unele substanţe care se pot determina cu ajutorul acestei metode.

Tabela 93

Substanţe care se pot determina cu ajutorul soluţiilor de permanganat şi oxalat

Substanţa	Echivalenţi-gram oxigen pentru un mol substanţă	Produsul de oxidare	Substanţa	Echivalenţi-gram oxigen pentru un mol substanţă	Produsul de oxidare
Glicol	10	CO_2 + apă	Hexoze	24	CO_2 + apă
Glicerină	14	CO_2 + apă	Zaharoză	48	CO_2 + apă
Eritrită	18	CO_2 + apă	Maltoză	48	CO_2 + apă
Manită	26	CO_2 + apă	Acid salicilic	28	CO_2 + apă
Pentoze	20	CO_2 + apă	Fenol	28	CO_2 + apă

Zaharoza şi maltoza se vor inverti înainte de a fi determinate. În acest scop, se adaugă soluţiei de dizaharid 2 ml H_2SO_4 conc. pentru 100 ml şi după 45 min procesul de invertire este complet.

B. BICROMATOMETRIA

În soluţie acidă, bicromatul este un oxidant destul de puternic şi acţionează în modul următor:

$$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e \rightleftharpoons 2Cr^{3+} + 7H_2O$$

$E_0 = 1{,}07$ V (în H_2SO_4 n), $E_0 = 0{,}99$ V (în HCl n), şi pentru care

$$E = E_0 + \frac{0{,}058}{6} \lg \frac{[Cr_2O_7^{2-}][H^+]^{14}}{[Cr^{3+}]^2}.$$

În mediu acid, viteza reacţiei de la stînga la dreapta este mare, în timp ce în mediu alcalin, viteza de la dreapta spre stînga este mare. În soluţia cu $pH > 2$, viteza de la stînga la dreapta este redusă, deşi potenţialul este de aprox. 1 V, şi de aceea titrările cu bicromat se efectuează numai în mediu mai acid ($pH = 0 - 2$).

Sesizarea sfîrşitului titrării în bicromatometrie se realizează cu ajutorul indicatorilor redox ca: difenilamina, acidul difenilaminsulfonic, difenilbenzina, naftidina, *o*-dianisidina, acidul N-fenilantranilic, *o*-toluidina, 5,6-dimetilferoina etc.

a. Prepararea şi stabilirea titrului soluţiei de bicromat

Ca substanţă pentru obţinerea unei soluţii de bicromat, se foloseşte bicromatul de potasiu prin simpla dizolvare în apă (standard primar).

Pentru obţinerea unei soluţii cu titru cunoscut de bicromat se poate proceda fie prin cîntărirea bicromatului de potasiu $K_2Cr_2O_7$ (substanţă etalon, în prealabil uscată la 120—130°C, după ce a fost pulverizată, greutatea echivalentă 49,032 g), fie prin titrarea unei soluţii de bicromat.

Stabilirea titrului soluţiei de bicromat se face în modul următor:

— *Cu sare Mohr.* În soluţie de H_2SO_4 sau de HCl, sărurile feroase sînt oxidate de către bicromat după reacţia:

$$6FeSO_4 + K_2Cr_2O_7 + 7H_2SO_4 = 3Fe_2(SO_4)_3 + Cr_2(SO_4)_3 + \\ + K_2SO_4 + 7H_2O.$$

Se introduce 1—1,5 g, sare Mohr (masa echivalentă 392,139 g) într-o soluţie (50 ml) *n* de H_2SO_4 se adaugă 5 ml H_3PO_4 concentrat (85%) şi se titrează cu soluţia de bicromat în prezenţa difenilaminei sau acidului difenilaminsulfonic pînă la albastru persistent, respectiv pînă la violet persistent.

Titrul soluţiei $K_2Cr_2O_7$ va fi:

$$T = \frac{a \cdot 49{,}032}{n \cdot 392{,}139},$$

în care:

n reprezintă numărul de mililitri soluţie $K_2Cr_2O_7$, folosită;
a — sare Mohr, în g.

— *Cu sulfat de fier (II) şi etilendiamoniu* ($M = 382{,}147$). Se lucrează întocmai ca şi cu sare Mohr.

Titrul soluţiei de bicromat va fi:

$$T = \frac{a \cdot 49{,}032}{n \cdot 382{,}147}.$$

Scanned with OKEN Scanner

b. Determinări cu ajutorul soluţiei de bicromat

1. Determinarea fierului. Determinarea fierului cu ajutorul soluţiei de bicromat a fost realizată prima dată de Penny în 1850 [36], în prezenţa indicatorului extern fericianura de potasiu, dar numai după introducerea difenilaminei [37] precum şi a altor indicatori interni, soluţia de bicromat a primit o largă utilizare.

Cauzele care determină această largă utilizare sînt: neobişnuita stabilitate a soluţiei de bicromat şi posibilitatea folosirii unui indicator redox.

Stabilitatea soluţiei de bicromat, este de ordinul zecilor de ani (30 ani) şi dacă se ţine seamă de faptul că din cauza potenţialului redox mai scăzut al sistemului bicromat (1,07 V la $p\mathrm{H} = 0$), faţă de sistemul permanganat (1,50 V la $p\mathrm{H} = 0$), soluţia de bicromat nu oxidează în general substanţele organice care se află în minereurile de fier şi deci nu este nevoie de prealabila calcinare a probei de minereu, că nu oxidează nici VO^{2+}, atunci utilizarea tot mai largă a acestei soluţii pentru dozarea fierului este pe deplin justificată.

Necesitatea folosirii unui indicator redox la titrarea cu bicromat reprezintă desigur un „dezavantaj" faţă de metoda cu permanganat, dar care este cu prisosinţă compensat de avantajele arătate mai înainte.

La titrarea fierului cu bicromat în soluţie acidă (la $p\mathrm{H} \approx 0$), potenţialul la echivalenţă va fi:

$$E = \frac{3E_{0\mathrm{Cr}} + E_{0\mathrm{Fe}}}{4} = \frac{3 \cdot 1{,}07 + 0{,}78}{4} = 0{,}998 \text{ V}.$$

În realitate (experimental), în soluţia H_2SO_4 n potenţialul la punctul de echivalenţă este mult mai mic decît cel teoretic şi anume aproximativ de 0,65 V pentru titrarea unei soluţii 10^{-1} m de Fe^{2+} cu o soluţie 10^{-1} n de $K_2Cr_2O_7$, fără nici un adaos de apă.

În soluţie $2n$ de H_3PO_4, potenţialul la punctul de echivalenţă este de aproximativ 0,70 V.

În prezenţa difenilaminei, metoda este însoţită de erori pînă la —0,4% în soluţie de H_2SO_4, şi pînă la —0,2% în soluţie de H_3PO_4. În prezenţa acidului difenilaminsulfonic, titrarea prezintă acelaşi grad de exactitate.

Modul de lucru. În soluţia de sare feroasă se adaugă 10 ml H_2SO_4 $6n$, 5 ml H_3PO_4 conc. (85%) şi 5—7 picături indicator. În cazul difenilaminei, titrarea se conduce pînă la culoarea albastră care nu se mai intensifică, iar în cazul acidului difenilaminsulfonic, pînă la apariţia culorii violete.

Se pot doza cantităţi reduse de fier, titrînd cu soluţii de bicromat 10^{-2} n şi chiar 10^{-3} n.

Acidul fosforic se adaugă pentru mai multe motive: leagă complex fierul, micşorînd potenţialul acestuia, şi deci apropiind potenţialul de echivalenţă de cel al indicatorului şi totodată decolorează ionul Fe^{3+} ceea ce contribuie la o observare mai uşoară a virajului indicatorului. Din cauza

complexării fierului, „gradul de reversibilitate" al difenilaminei este mărit mărindu-se uşurinţa de reducere a formelor de oxidare a difenilaminei (produşi de culoare cenuşiu-verzuie care persistă şi care fac mai dificilă observarea virajului propriu-zis al acesteia), forme care apar la locul de cădere a picăturii de bicromat. Probabil că ionii Fe^{3+} cu aceşti produşi de oxidare ai difenilaminei formează compuşi stabili, a căror formare este împiedicată o dată cu complexarea şi deci cu dispariţia (practic) a ionilor Fe^{3+}.

Este de notat că acidul fosforic se poate înlocui cu un amestec de Na_2HPO_4 sau NaH_2PO_4 şi H_2SO_4, deoarece şi în acest caz se formează tot H_3PO_4

1 ml $K_2Cr_2O_7$ 10^{-1} n corespunde la 5,5847 mg Fe.

Determinarea fierului total. Pentru dozarea fierului total dintr-o soluţie, se reduce în prealabil Fe^{3+} la Fe^{2+} şi apoi se titrează în modul cunoscut cu bicromat.

Pentru reducerea sării ferice în sare feroasă se procedează astfel: în soluţia ferică (10 ml) se adaugă 10 ml soluţie 6 n de HCl şi se încălzeşte aproape de fierbere. Se adaugă apoi, picătură cu picătură, dintr-o soluţie de $SnCl_2$ ($SnCl_2 \cdot 2H_2O$, 150 g la 1 000 ml soluţie 6 n de HCl) pînă la decolorare şi o picătură în exces. Are loc reacţia următoare:

$$2Fe^{3+} + Sn^{2+} = 2Fe^{2+} + Sn^{4+}.$$

După răcire se oxidează excesul de clorură stanoasă cu ajutorul unei soluţii de $HgCl_2$ (soluţie apoasă 5%) şi anume, se adaugă 10 ml din această soluţie. Nu trebuie să apară decît un slab precipitat de Hg_2Cl_2 ($SnCl_2 + 2HgCl_2 = SnCl_4 + Hg_2Cl_2$). Pentru sistemul $2Hg^{2+} + 2e \rightleftharpoons Hg_2^{2+}$, $E_0 = 0{,}91$ V.

Se adaugă mai departe apă pînă la 200 ml, apoi 10 ml soluţie 6 n de H_2SO_4 şi 5 ml H_3PO_4 conc. şi se titrează cu bicromat în modul cunoscut.

Din fierul total se scade fierul bivalent determinat pe o probă aparte, şi se obţine cantitatea de fier trivalent.

Reducerea sării ferice la sare feroasă se poate realiza şi cu zinc sau cu amalgam de zinc printr-un reductor (p. 351).

2. Determinarea staniului. În soluţie clorhidrică, staniul bivalent se titrează exact cu ajutorul soluţiei de bicromat, în prezenţă de difenilamină. Titrarea se efectuează în curent de CO_2 pentru a împiedica (prin alungarea oxigenului) oxidarea ionului stanos.

1 ml $K_2Cr_2O_7$ 10^{-1} n corespunde la 5,9345 mg Sn.

3. Determinarea vanadiului. În soluţie sulfurică ($3n$) vanadaţii oxidează ionul feros, reducîndu-se la VO^{2+}. Se adaugă un exces dintr-o soluţie titrată de sare Mohr şi se retitrează apoi cu bicromat în prezenţa acidului difenilaminsulfonic sau a difenilaminei, după un prealabil adaos de 15 ml H_3PO_4 conc.

Are loc următoarea reacţie:

$$2\ H_3VO_4 + 2FeSO_4 + 3H_2SO_4 = 2VOSO_4 + Fe_2(SO_4)_3 + 6H_2O.$$

1 ml $FeSO_4$ 10^{-1} *n* corespunde la 5,0942 mg V.

4. **Determinarea uraniului.** Bicromatul oxidează uraniul tetravalent după reacţia:

$$3U^{4+} + Cr_2O_7^{2-} + 2H^+ = 3UO_2^{2+} + 2Cr^{3+} + H_2O.$$

Este deci necesară reducerea uraniului hexavalent şi tetravelent în modul descris la p. 395. Soluţiei de U^{4+} astfel obţinute şi care conţine H_2SO_4 *n*, i se adaugă, la 100 ml, 25 ml, soluţie 2% de $FeCl_3$ şi 15 ml H_3PO_4 de 80%. Se titrează apoi în prezenţă de difenilamină pînă la trecerea culorii de la verzui la albastru-violet.

1 ml $K_2Cr_2O_7$ 10^{-1} *n* corespunde la 11,9015 mg U.

5. **Determinarea molibdenului.** Bicromatul oxidează molibdenul pentavalent după reacţia:

$$6MoO_2^+ + Cr_2O_7^{2-} + 5H_2O = 6MoO_4^{2-} + 2Cr^{3+} + 10H^+.$$

Aşadar este necesară reducerea molibdenului hexavalent la pentavalent.

Se poate folosi în acest scop mercurul în modul descris la p. 385. În soluţia clorhidrică 2—3 *n* astfel obţinută se titrează cu bicromat în prezenţă de difenilamină sau difenilbenzidină pînă la colorarea soluţiei în albastru-violet.

1 ml $K_2Cr_2O_7$ 10^{-1} *n* corespunde la 9,594 mg Mo.

6. **Determinarea tioureei şi a derivaţilor săi** [38]. În mediu acid, tioureea şi derivaţii săi sînt oxidaţi de bicromat după reacţia:

$$6\ \begin{matrix} RHN \\ \\ HN \end{matrix}\!\!>\!C\!-\!SH + Cr_2O_7^{2-} + 8H^+ =$$

$$= 3\ \begin{matrix} RHN \\ \\ HN \end{matrix}\!\!>\!C\!-\!S\!-\!S\!-\!C\!<\!\begin{matrix} NHR \\ \\ NH \end{matrix} + 2Cr^{3+} + 7H_2O$$

Titrarea se efectuează în prezenţa unui indicator redox: KI + amidon, difenilamină sau difenilbenzidină.

Modul de lucru. Tiourea sau derivatul său alchilic ori arilic în cantitate de 10—70 mg se dizolvă în acid sulfuric de concentraţiile următoare: 3,5 *n* pentru tiouree, 4 *n* pentru derivaţii alchilici şi 3,25—4,00 *n* pentru cei arilici (în acest caz la început se dizolvă în 10—12 ml H_2SO_4 18 *n*, apoi se diluează cu apă). Se adaugă 2 picături difenilamină (soluţie 1% în H_2SO_4 conc.) sau difenilbenzidină (soluţie 1% în H_2SO_4 conc.) şi KIO_3 drept catalizator (1 picătură soluţie $2{,}5 \cdot 10^{-3}$ *m*), apoi se titrează la temperatura obişnuită cu $K_2Cr_2O_7$ $5 \cdot 10^{-2}$ *n* pînă la trecerea culorii la violet sau la albastru.

Dacă titrarea se face în prezenţă de iodură + amidon, concentraţia în H_2SO_4 va fi 2 *n* pentru tiouree şi derivaţii săi alchilici şi 2,5—3,5 *n* pentru derivaţii arilici. Se adaugă 0,1 ml soluţie 2% de KI (pentru derivaţii arilici 0,2 ml KI) şi 0,2 ml soluţie de amidon 1%, apoi se titrează la temperatura obişnuită cu bicromat pînă la trecerea culorii la violet sau albastru.

7. **Determinarea hidrochinonei** [39]. Hidrochinona este oxidată de bicromat în mediu acid după reacţia:

$$3\,C_6H_4(OH)_2 + Cr_2O_7^{2-} + 8H^+ = 3C_6H_4O_2 + 2Cr^{3+} + 7H_2O.$$

Se lucrează în modul următor. Soluţia de hidrochinonă care conţine HCl sau H_2SO_4 în concentraţie de 2*n* se încălzeşte la 40—50°C şi se titrează cu bicromat în prezenţă de difenilamină (3 picături soluţie 0,1% în H_2SO_4 conc.) pînă la trecerea culorii de la vedre murdar la albastru-violet.

1 ml $K_2Cr_2O_7$ 10^{-1} *n* corespunde la 5,5057 mg hidrochinonă.

8. **Determinarea alcoolului etilic** [40]. În mediu acid, bicromatul oxidează alcoolul etilic la acid acetic după reacţia:

$$3CH_3—CH_2OH + 2Cr_2O_7^{2-} + 16\,H^+ = 3CH_3COOH + 4Cr^3 + 11H_2O.$$

Reacţia este însă foarte înceată şi de aceea se lucrează cu exces de bicromat în modul următor: 10 ml soluţie care conţine cel mult 10 mg alcool se adaugă unei soluţii aduse la temperatura camerei şi care rezultă din 20 ml $K_2Cr_2O_7$ 10^{-1} *n* + 10 ml H_2SO_4 cu $d = 1{,}84$. Se agită şi se lasă 15 min, apoi se adaugă 325 ml apă şi 35 ml H_3PO_4 de 85%. Excesul de bicromat se titrează cu o soluţie de Fe^{2+} în prezenţă de difenilamină sau acid difenilaminsulfonic.

1 ml $K_2Cr_2O_7$ 10^{-1} *n* corespunde la 1,152 mg alcool etilic.

C. BROMATOMETRIA

În soluţie acidă, bromatul de potasiu (bromaţii) este un oxidant puternic şi reacţionează în modul următor:

$$BrO_3^- + 6H^+ + 6e \rightleftharpoons Br^- + 3H_2O$$

respectiv (în prezenţă de Br^-),

$BrO_3^- + 6H^+ + 5e \rightleftharpoons 1/2\ \ Br_2 + 3H_2O$, pentru care $E_0 = 1{,}48$ V la $pH = 0$ şi $E_0 = 1{,}21$ V la $pH = 3$.

În prezenţă de Br^-, aşa după cum s-a arătat, bromaţi reacţionează în modul următor:

$$BrO_3^- + 5Br^- + 6H^+ \rightleftharpoons 3Br_2 + 3H_2O$$

şi de aceea, totdeauna, la titrarea cu bromat, la sfîrşitul titrării apare brom elementar (cu bromatul în exces), care se recunoaşte după coloraţia galbenă a soluţiei.

Indicarea sfîrşitului titrării în bromatometrie se bazează tocmai pe apariţia acestui brom elementar. În acest scop se folosesc indicatori ireversibili şi reversibili.

Indicatorii ireversibili, aşa cum s-a arătat (p. 325), sînt distruşi de bromul elementar care apare la sfîrşitul titrării şi soluţia se decolorează total sau parţial.

La sfîrşitul titrării, deci cînd cantitatea de reducător scade mult, la locul de cădere a picăturii din soluţia de bromat are loc distrugerea indicatorului, mai ales la o agitare insuficientă. Din acest motiv se agită puternic şi totodată se adaugă din nou indicator, după care se definitivează titrarea. Ca indicatori ireversibili se folosesc metiloranjul, roşul de metil, indigocarminul, albastrul de xilenol, fuxina, crisoidina, rodamina B etc.

Ca indicatori ireversibili se pot folosi α-naftolflavona [41], *p*-etoxicrisoidina [42], apomorfina [43] etc.

Tot ca indicator redox reversibil se poate folosi şi sistemul tetraclorură de carbon $+I_2$. Culoarea violetă a solventului dispare sau devine galben-deschis (IBr) la sfîrşitul titrării, deoarece excesul de brom oxidează iodul după reacţia:

$$I_2 + Br_2 = 2IBr.$$

Se poate folosi şi sistemul I_2 + amidon. La punctul de echivalenţă, soluţia se decolorează o dată cu oxidarea iodului la IBr.

Soluţiile colorate se vor titra în lumină ultravioletă în prezenţă de α-naftoflavonă, a cărei fluorescenţă albastră dispare la sfîrşitul titrării odată cu apariţia bromului.

a. Prepararea şi stabilirea titrului soluţiei de bromat

Pentru obţinerea unei soluţii de bromat cu titru cunoscut, se poate pleca de la bromatul de potasiu substanţă etalon (masa echivalentă 27,835 g). Bromatul de potasiu impur se poate purifica uşor prin 3—4 recristalizări din apă şi uscarea în etuvă la 180°C a substanţei astfel obţinute. Soluţiile neutre de bromat sînt stabile.

Pentru stabilirea titrului unei soluţii de bromat se poate proceda în mai multe moduri şi anume:

— *Cu ajutorul trioxidului de arsen*, As_2O_3, masa echivalentă 49,460 g, substanţă etalon, uscat în prealabil la 105—110°C. Se cîntăresc 0,10—0,15 g As_2O_3 şi se dizolvă într-un flacon pe baia de apă cu ajutorul unei soluţii de bicarbonat de sodiu (care mai conţine şi puţin carbonat de sodiu). După dizolvare şi răcire, se adaugă HCl conc. astfel încît soluţia să fie de

Scanned with OKEN Scanner

concentrație 1,5—2 *n* în HCl, apoi 0,5 g KBr și 1—2 picături metiloranj sau roșu de metil. Se titrează cu soluția de bromat și, spre sfîrșitul titrării, se mai adaugă 1—2 picături de indicator, după care se continuă titrarea agitînd puternic și adăugînd reactivul, în picături pînă la decolorarea soluției. Are loc următoarea reacție:

$$3AsCl_3 + KBrO_3 + 6HCl = 3AsCl_5 + KBr + 3H_2O$$

și

$$KBrO_3 + 5KBr + 6HCl = 3Br_2 + 6KCl + 3H_2O,$$

bromul elementar oxidînd ireversibil indicatorul.

Titrul soluției de bromat va fi:

$$T = \frac{a \cdot 27{,}835}{n \cdot 49{,}460},$$

în care:

a reprezintă cantitatea în g de As_2O_3 cîntărit;
n — numărul de mililitri soluție $KBrO_3$.

— *Cu sulfat de hidrazină* ($M = 130{,}123$). Hidrazina este oxidată de bromat în mediu acid după reacția globală.

$$3N_2H_4 \cdot H_2SO_4 + 2KBrO_3 = 3N_2 + 2KBr + 6H_2O + 3H_2SO_4.$$

Se lucrează întocmai ca la stabilirea titrului hidrazinei cu bromat de potasiu (p. 430).

Titrul soluției de bromat va fi:

$$T = \frac{a \cdot 27{,}835}{n \cdot 32{,}531}.$$

b. Determinări cu ajutorul soluției de bromat

1. Determinarea arsenului. Pentru determinarea arsenului se procedează ca și la stabilirea titrului soluției de bromat cu ajutorul trioxidului de arsen. Soluția arsenioasă trebuie să conțină HCl în concentrație de 1,5—2 *n*. Ca indicator se poate folosi alături de metiloranj și indigoul (3 picături dintr-o soluție sulfurică 0,2%): culoarea trece de la albastru prin galben-verzui la galben. Are loc următoarea reacție;

$$3AsCl_3 + KBrO_3 + 6HCl = 3AsCl_5 + KBr + 3H_2O$$

Titrarea se poate efectua în prezență de *p*-etoxicrisoidină ca indictor reversibil (2 picături soluție apoasă de clorhidrat). La sfîrșitul titrării culoarea trece de la roșu la galben.

1 ml $KBrO_3$ 10^{-1} *n* corespunde la 3,7461 mg As.

Scanned with OKEN Scanner

2. **Determinarea stibiului.** Pentru determinarea stibiului se procedează ca şi pentru determinarea arsenului. Pentru a împiedica hidroliza sării de stibiu, se adaugă acid tartric (2 g pentru 100 ml soluţie) şi se titrează cu soluţia de bromat în prezenţa metiloranjului, roşului de metil sau indigocarminului. Are loc următoarea reacţie:

$$3SbCl_3 + KBrO_3 + 6HCl = 3SbCl_5 + KBr + 3H_2O.$$

Titrarea se poate executa şi în prezenţa acidului fosfomolibdovanadic, de la albastru (forma redusă) la galben-portocaliu [44].

1 ml $KBrO_3$ 10^{-1} *n* corespunde la 6,0875 mg Sb.

3. **Determinarea arsenului şi stibiului în prezenţă de iod şi amidon** [45]. *Principiul metodei.* În soluţie suficient de acidă, bromul elementar care apare în reacţia:

$$5Br^- + BrO_3^- + 6H^+ = 3Br_2 + 3H_2O$$

oxidează cu viteză mai scăzută iodul după reacţia:

$$I_2 + Br_2 = 2IBr$$

decît As^{3+}, respectiv Sb^{3+}, după reacţia:

$$As^{3+}\ (Sb^{3+}) + Br_2 = As^{5+}(Sb^{5+}) + 2Br^-$$

şi astfel soluţia rămîne colorată în albastru pînă la sfîrşitul titrării, cînd iodul elementar este oxidat de brom la IBr.

Modul de lucru. Soluţiei de analizat i se adaugă atîta HCl conc. încît concentraţia sa să fie 3—9%, apoi 1 ml soluţie de amidon 0,5% şi 2—3 picături dintr-o soluţie alcalină 10^{-1} *n* de iod (1,3 g iod în 100 ml NaOH 5 · $10^{-1}n$). Se titrează cu $KBrO_3$ 10^{-1} — 10^{-2} *n* pînă la decolorare. Eroarea este mai mică decît ± 0,5%.

4. **Determinarea staniului** cu ajutorul soluţiei de bromat se execută ca şi determinarea arsenului şi stibiului. Deoarece ionul Sn^{2+} este uşor oxidat de către oxigen, titrarea se va efectua în absenţa aerului, şi anume într-un curent de CO_2. În prezenţă de iodură-amidon, titrarea se conduce uşor pînă la apariţia coloraţiei albastre.

1 ml $KBrO_3$ 10^{-1} *n* corespunde la 5,9345 mg Sn.

5. **Determinarea stibiului şi staniului dintr-un aliaj** [46]. Aliajul în strujituri care conţine stibiu şi staniu (0,5 g) se tratează cu 15—20 ml H_2SO_4 conc într-un flacon, Se încălzeşte pe sită pînă la completa dizolvare. Au loc următoarele reacţii:

$$2Sb + 6H_2SO_4 = Sb_2(SO_4)_3 + 3SO_2 + 6H_2O$$

şi

$$Sn + 4H_2SO_4 = Sn(SO_4)_2 + 2SO_2 + 4H_2O.$$

Scanned with OKEN Scanner

Aşadar, stibiul trece în soluţie ca Sb^{3+}, iar staniul ca Sn^{4+}. Se continuă încălzirea pentru îndepărtarea bioxidului de sulf apoi se răceşte şi se adaugă cu atenţie 100 ml apă şi 5 ml HCl conc. după care se titrează stibiul cu bromat în prezenţă de metiloranj, pînă la decolorarea soluţiei. Aproape de sfîrşitul titrării se mai adaugă 2—3 picături de indicator. Pentru determinarea staniului soluţia se aduce într-un vas ca cel arătat în fig. 60, se adaugă 50 de ml acid clorhidric concentrat şi în trei rînduri cîte 3 g zinc. Se aduce la fierbere pentru dizolvarea staniului (depus pe zinc) şi după dizolvarea integrală şi a zincului se răceşte, se scoate ventilul, se adaugă 0,5 g bicarbonat de sodiu, 0,2 g KI şi amidon. În continuare se titrează Sn^{2+} cu bromat pînă la colorarea soluţiei în albastru.

6. **Determinarea iodurilor.** În prezenţa acidului cianhidric, în mediu acid, iodurile sînt oxidate de bromat după reacţia globală.

$$3I^- + BrO_3^- + 3HCN + 3H^+ = 3ICN + 3H_2O + Br^-$$

care decurge prin următoarele etape:

$$6I^- + BrO_3^- + 6H^+ = 3I_2 + Br^- + 3H_2O$$

şi

$$3I_2 + BrO_3^- + 6HCN = 6ICN + Br^- + 3H_2O.$$

Există deci posibilitatea indicării sfîrşitului titrării atît cu punct final extras (cloroform) cît şi cu amidon.

Se lucrează în modul următor. Soluţiei care conţine iodura i se adaugă acid clorhidric pînă se obţine o concentraţie 1,5—2 *n*, apoi se titrează cu $KBrO_3$ în prezenţă de amidon pînă la trecerea culorii de la albastru la galben deschis [47].

1 ml $KBrO_3$ 10^{-1} *n* corespunde la 6,3452 mg I^-.

7. **Determinarea tiocianaţilor.** Tiocianaţii sînt oxidaţi în mediu acid de bromat după reacţia:

$$SCN^- + BrO_3^- + H_2O = SO_4^{2-} + HCN + Br^- + H^+.$$

Soluţia de tiocianat se acidulează cu HCl pînă la concentraţia de 1,5 —3 *n* şi se titrează cu $KBrO_3$ în prezenţă de roşu de metil (3 picături soluţie apoasă 0,1%), pînă la trecerea culorii de la roşu la galben pal [48].

1 ml $KBrO_3$ 10^{-1} *n* corespunde la 0,968 mg SCN^-.

8. **Determinarea hidrazinei** [49]. În soluţia de hidrazină se adaugă HCl conc. pînă cînd concentraţia ajunge la 20% şi se titrează în prezenţa indigoului (2—3 picături soluţie sulfurică 0,2%), pînă dispare culoarea. Are loc următoarea reacţie:

$$3N_2H_4 + 2KBrO_3 = 3N_2 + 2KBr + 6H_2O.$$

Scanned with OKEN Scanner

1 ml $KBrO_3$ 10^{-1} *n* corespunde la 0,8011 mg N_2H_4 sau la 3,2531 mg $N_2H_4 \cdot H_2SO_4$.

9. **Determinarea derivaţilor hidrazinei: hidrazida acidului izonicotinic, benzoilhidrazida şi semicarbazida** [50]. Substanţa de analizat (1—80 mg) se dizolvă în HCl 10% şi se titrează cu soluţia de $KBrO_3$ în prezenţă de metiloranj (3 picături soluţie apoasă 0,1%) pînă la trecerea culorii de la roşu la galben pal.

Pentru calculul cantităţii de derivat de hidrazină se consideră reacţia pentru hidrazida acidului izonicotinic şi benzoilhidrazidă:

$$3R{-}CH_2{-}NH{-}NH_2 + 4KBrO_3 = 3N_2 + 4KBr + 3R - COOH + 6H_2O$$

şi

$$3NH_2CO{-}NH{-}NH_2 + 2KBrO_3 = 3N_2 + 2KBr + 3CO_2 + 3NH_3 + 3H_2O.$$

Eroarea nu întrece $\pm$ 0,4%.

1 ml soluţie de $KBrO_3$ 10^{-1} *n*, corespunde la 3,429 mg hidrazidă izonicotinică, 3,404 mg benzoilhidrazidă şi 1,877 mg semicarbazidă.

D. IODATOMETRIA

În soluţie acidă iodatul este un oxidant puternic care poate funcţiona după următorul sistem redox:

$$IO_3^- + 5e + 6H^+ \rightleftharpoons {}^1/_2\, I_2 + 3H_2O.$$

pentru care $E_0 = 1{,}20$ V şi $E = E_0 = \frac{0{,}058}{5} \lg \frac{[IO_3^-]}{[I_2]^{1/2}} [H^+]^6$.

Dacă echilibrul de dismutaţie: $I_2 \rightleftharpoons I^+ + I^-$ este deplasat spre dreapta, prin fixarea I^- cu Hg^{2+} [51] I^+ rămas va acţiona în continuare după sistemul: $I^+ + e \rightleftharpoons {}^1/_2\, I_2$ astfel încît, în ansamblu, în acest caz se poate considera şi sistemul redox:

$$IO_3^- + 6e + 6H^+ \rightleftharpoons I^- + 3H_2O$$

pentru care $E_0 = 1{,}09$ V şi $E = E_0 + \frac{0{,}058}{6} \lg \frac{[IO_3^-]}{[I^-]} [H^+]^6$.

Dacă reducătorul (de exemplu Sn^{2+}) poate reduce I_2 la I^-, deci dacă este posibilă şi reacţia: $I_2 + 2e^- \rightleftharpoons 2I^-$, iodatul va acţiona tot cu 6 electroni [51]..

Reacţia

$$2I_2 + IO_3^- + 6H^+ \rightleftharpoons 5I^+ + 3H_2O$$

este posibilă în sensul reducerii iodatului numai dacă se fixează I^+ (cu Cl^-, Br^-, CN^-, acetonă etc.) Au loc deci următoarele reacţii:

$$\begin{array}{r} 4IO_3^- + 20e + 24H^+ \rightleftharpoons 2I_2 + 12H_2O \\ IO_3^- + 2I_2 + 6H^+ \rightleftharpoons 5I^+ + 3H_2O \\ \hline 5IO_3^- + 20e + 30H^+ \rightleftharpoons 5I^+ + 15H_2O \end{array}$$

Apare deci sistemul redox:

$$IO_3^- + 4e + 6H^+ \rightleftharpoons I^+ + 3H_2O,$$

pentru care $E_0 = 1{,}20$ V şi $E = E_0 + \frac{0{,}058}{4} \lg \frac{[IO_3^-]}{[I^+]} [H^+]^6$.

Există deci trei tipuri de metode iodatometrice de titrare bazate pe reducerea iodatului: la iodură, la iod şi la I^+.

a. Prepararea şi stabilirea titrului soluţiei de iodat

Pentru obţinerea unei soluţii de iodat cu titru cunoscut se poate folosi iodatul de potasiu KIO_3, standard primar, sau biiodatul de potasiu $KIO_3 \cdot HIO_3$, standard primar. Dacă totuşi este necesar, atunci pentru stabilirea titrului se pot folosi ca substanţe etalon (standarde secundare):

— *As_2O_3*. Se lucrează în modul următor. Se cîntăresc 0,10—0,15 g As_2O_3 (resublimat şi uscat în prealabil la 105—110°C), se aduce într-un flacon cu dop şlefuit apoi se adaugă o soluţie de $NaHCO_3$ 10% care conţine şi Na_2CO_3 şi se dizolvă pe baia de apă. Se acidulează cu HCl conc. pînă la o concentraţie 3—4 *n*, apoi se adaugă 5 ml cloroform sau tetraclorură de carbon şi se titrează cu soluţia de iodat pînă la trecerea culorii solventului de la violet (I_2) la galben deschis (ICl). Către sfîrşitul titrării se titrează în picături şi se agită de fiecare dată 5—10 s.

Are loc reacţia:

$$2AsCl_3 + KIO_3 + 6HCl = 2AsCl_5 + ICl + KCl + 3H_2O,$$

iar titrul soluţiei de iodat va fi:

$$T = \frac{a \cdot 53{,}501}{n \cdot 49{,}460}.$$

— *$N_2H_4 \cdot H_2SO_4$*. Soluţia de sulfat de hidrazină care conţine o cantitate cunoscută de substanţă se acidulează cu HCl pînă la o concentraţie de 1 *n*. Se adaugă apoi 6—8 ml KCN 0,5 *n* şi se titrează cu soluţia de iodat, în prezenţă de amidon, pînă la decolorarea soluţiei. Are loc reacţia:

$$N_2H_4 \cdot H_2SO_4 + KIO_3 + HCN + HCl = N_2 + ICN + H_2SO_4 + 3H_2O + KCl$$

iar titrul soluţiei de KIO_3 va fi:

$$T = \frac{a \cdot 53{,}501}{n \cdot 32{,}531}.$$

b. Determinări cu soluţia de iodat care se reduce la iodură

Aşa cum s-a arătat, pentru a se putea reduce pînă la iodură, este necesară îndepărtarea din soluţie a ionilor I^-. Aceasta se realizează efectuînd titrarea în prezenţa unei sări mercurice [51]. Masa echivalentă a KIO_3 în acest caz va fi 35,667 g.

Indicarea sfîrşitului titrării se realizează cu ajutorul unui reactiv pentru iodul elementar, care apare numai la sfîrşitul titrării ($IO_3^- + 5I^- + 6H^+ = 3I_2 + 3H_2O$). Se foloseşte în acest scop un solvent care se colorează caracteristic cu iodul extras, ca tetraclorura de carbon sau cloroformul. În unele cazuri se poate folosi şi amidonul.

1. **Determinarea** Sn^{2+} **şi** Cr^{2+} este posibilă chiar în absenţa ionilor Hg^{2+}, deoarece iodul este redus atît de Sn^{2+} cît şi Cr^{2+}. Reacţia globală de titrare va fi deci următoarea:

$$3Sn^{2+} + IO_3^- + 6H^+ = 3Sn^{4+} + I^- + 3H_2O,$$

respectiv

$$6Cr^{2+} + IO_3^- + 6H^+ = 6Cr^{3+} + I^- + 3H_2O.$$

La sfîrşitul titrării are loc reacţia:

$$5I^- + IO_3^- + 6H^+ = 3I_2 + 3H_2O,$$

odată cu colorarea amidonului.

1 ml KIO_3 10^{-1} *n* corespunde la 5,9545 mg Sn, respectiv la 5,1996 mg Cr.

2. **Determinarea hidrazinei** [51]. Soluţia de analizat se acidulează cu HCl pînă ajunge 1 *n*, apoi se adaugă 15 ml soluţie saturată de $HgCl_2$ şi 5 ml cloroform. Se titrează în continuare cu KIO_3 pînă la colorarea cloroformului în violet. Are loc reacţia:

$$3N_2H_4 + 2KIO_3 = 3N_2 + 2KI + 6H_2O.$$

1 ml KIO_3 10^{-1} *n* corespunde la 0,8011 mg N_2H_4.

3. **Determinarea fenilhidrazinei** [51]. Fenilhidrazina este oxidată de iodat în mediu acid şi în prezenţă de Hg^{2+} după reacţia:

$$3C_6H_5{-}NH{-}NH_2 + 2KIO_3 + 6HCl = 3C_6H_5{-}NH{-}NCl_2 + 2KI + 6H_2O$$

Se lucrează în aceleaşi condiţii ca pentru hidrazină. 1 ml KIO_3 10^{-1} *n* corespunde la 2,7036 mg fenilhidrazină.

Scanned with OKEN Scanner

c. Determinări cu soluția de iodat care se reduce la iod

Indicarea sfîrșitului titrării în acest caz se realizează pe cale instrumentală, de exemplu potențiometric. Se procedează de altfel indirect și din acest punct de vedere există două modalități, și anume: se determină iodometric excesul de iodat sau se determină iodul rezultat din reducerea iodatului care se adaugă, de asemenea, în exces.

Masa echivalentă a KIO_3 în acest caz este de 42,801 g.

1. **Determinarea iodurilor** se realizează în mediu de acid benzoic (1 g pentru 0,10—0,15 g I^-). Se adaugă un exces din soluția de KIO_3, iar iodul rezultat se îndepărtează prin fierbere. Are loc reacția:

$$5I^- + KIO_3 + 6H^+ = 3I_2 + K^+ + 3H_2O$$

astfel încît pentru 42, 801 g KIO_3 corespund 126,9044 g I^-. Se răcește și excesul de iodat se determină iodometric (adaos de KI (1 g) și acidulare cu H_2SO_4 pînă la concentrația 1 *n*, iar iodul rezultat se titrează cu tiosulfat) [52].

2. **Determinarea bromurilor.** În mediu acid, bromurile sînt oxidate de iodat după reacția:

$$10Br^- + 2KIO_3 + 12H^+ = 5Br_2 + I_2 + 2K^+ + 6H_2O.$$

Soluției sulfurice (1 *n*) de bromură i se adaugă un exces din soluția de iodat, apoi prin fierbere se îndepărtează atît bromul cît și iodul rezultat. Se răcește și excesul de iodat se determină iodometric [53].

1 ml KIO_3 10^{-1} *n* corespunde la 7,9904 mg Br.

3. **Determinarea semicarbazidei** [54]. În mediu acid semicarbazida este oxidată de iodat după reacția:

$$5NH_2—NH—CO—NH_2 + 4KIO_3 + 2H_2SO_4 = 5N_2 + 2I_2 + 5NH_3 + 5CO_2 + 2K_2SO_4 + 7H_2O \quad (1)$$

care nu poate fi însă folosită pentru titrarea directă. Se lucrează de aceea cu iodat în exces, care se determină iodometric. În acest scop, soluției care conține clorhidratul de semicarbazidă i se daugă H_2SO_4 pînă la obținerea unei concentrații 10^{-1} *n* și KIO_3 10^{-1} *n* în exces. Se lasă 5 min. în flacon cu dop șlefuit, apoi se adaugă KI în exces. Are loc reacția:

$$KIO_3 + 5KI + 3H_2SO_4 = 3I_2 + 3K_2SO_4 + 3H_2O. \quad (2)$$

În continuare se titrează iodul total cu tiosulfat.

Pentru calculul cantității de semicarbazidă este necesar să se efectueze o probă în alb, adică să se cunoască consumul de tiosulfat pentru iodul

rezultat din reacţia (2). În prezenţă de semicarbazidă rezultă iod mai puţin, deoarece fiecare moleculă, după cum rezultă din reacţia (1) consumă 4 echivalenţi de iod. Există deci o diferenţă de volum de tiosulfat în cazul prezenţei semicarbazidei, şi pentru 1 ml tiosulfat 10^{-1} *n*, din această diferenţă corespund 1,877 mg semicarbazidă.

4. **Determinarea glioxalului** [55]. Glioxalul reacţionează cu semicarbazida în modul următor:

$$\begin{matrix}CHO\\|\\CHO\end{matrix} + 2NH_2-NH-CO-NH_2 = \begin{matrix}HC=N-NH-CO-NH_2\\|\\HC=N-NH-CO-NH_2\end{matrix} + 2H_2O$$

Se adaugă un exces de clorhidrat de semicarbazidă, care se determină apoi iodatometric în modul descris mai sus.

Rezultă, aşadar că metoda pentru determinarea iodatometrică a semicarbazidei se poate folosi pentru determinarea indirectă a substanţelor organice cu grupe carbonilice capabile să reacţioneze cantitativ cu semicarbazida într-un timp scurt. Pentru a se obţine rezultate corecte mai este necesar ca produşii de reacţie să nu consume nici iod şi nici din iodatul aflat în exces.

d. Determinări cu soluţia de iodat care se reduce la I^+.

Aşa cum s-a arătat, reducerea iodatului pînă la I^+ este posibilă numai în prezenţa unor substanţe capabile să fixeze acest ion. În acest scop se poate folosi Cl^- [56], Br^- [57], CN^- [58], acetona [59], antipirina [60]. Au loc următoarele reacţii:

$$I^+ + Cl^- \rightleftharpoons ICl$$

$$I^+ + Br^- = IBr$$

$$I^+ + HCN \rightleftharpoons ICN + H^+$$

$$I^+ + C_3H_6O \rightleftharpoons IC_3H_5O + H^+ \text{ etc}$$

Toţi aceşti compuşi pot hidroliza, după reacţia:

$$I^+ + H_2O \rightleftharpoons IOH + H^+,$$

iar IOH se disproporţionează după reacţia:

$$5IOH \rightleftharpoons 2I_2 + IO_3^- + H^+ + 2H_2O.$$

Rezultă aşadar, că trebuie să se lucreze în mediu suficient de acid pentru a împiedica hidroliza ionului I^+. Compuşii cu cianură şi acetonă sînt mult mai stabili decît cei cu Cl^- şi Br^-, iar cel cu Br^- este mai stabil decît cel cu Cl^-.

Scanned with OKEN Scanner

Pentru a împiedica hidroliza ionului I^+, în cazul ICl şi IBr se poate lucra la concentraţii mai mici de acid, dar la concentraţii mai mari de Cl^-, respectiv de Br^- (0,25—0,50 *n* în HCl şi 1,2—1,8 în NaCl, respectiv în NaBr). În acest caz au loc reacţiile:

$$ICl + Cl^- \rightleftharpoons ICl_2^-,$$

respectiv:

$$IBr + Br^- \rightleftharpoons IBr_2^-$$

Indicarea sfîrşitului titrării se poate realiza pe mai multe căi:

— Cu punct final extras este posibilă indicarea sfîrşitului titrării, deoarece în prima etapă a reacţiei globale apare iodul:

$$IO_3 + 5e + 6H^+ = {}^1/_2\, I_2 + 3H_2O,$$

care este extras de solventul adăugat. În etapa a doua iodul este oxidat la I^+ după reacţia:

$$2I_2 + IO_3^- + 6H^+ = 5I^+ + 3H_2O,$$

iar solventul la sfîrşitul titrării se decolorează sau capătă culoarea compusului IX ($X^- = Cl^-$, Br^-, CN^- etc.).

— Cu ajutorul indicatorilor ireversibili, ca amarantul, negrualbastrunaftolul şi Brillant Ponceau 5R (toţi în soluţii apoase 0,1%) sau reversibili (*p*-etoxicrisoidina, soluţie 0,1% în alcool etilic).

Indicatorii ireversibili sînt distruşi la sfîrşitul titrării de clorul elementar, care apare în urma reacţiei dintre iodat şi HCl:

$$6HCl + KIO_3 = ICl + 2Cl_2 + KCl + 3H_2O.$$

Mai trebuie menţionat că unele determinări din această categorie se pot efectua în prezenţă de ICl, deci cu o preoxidare. Într-adevăr, ICl reacţionează cu reducătorul astfel:

$$red + 2I^+ + ox + I_2, \text{ (preoxidare)},$$

iar iodul elementar astfel rezultat colorează solventul încă înainte de a începe titrarea, apoi este reoxidat de KIO_3, după reacţia:

$$2I_2 + KIO_3 + 6H^+ = 5I^+ + K^+ + 3H_2O$$

odată cu schimbarea de culoare a solventului. În acest caz indicarea sfîrşitului titrării se realizează deci tot cu punct final extras, dar fără consum suplimentar de reactiv, deci de iodat.

1. Determinarea iodurilor se realizează în soluţie clorhidrică 4 *n* sau 0,5 *n* HCl, şi 1,5 *n* NaCl şi într-un flacon cu dop şlefuit. Se adaugă 5 ml cloroform şi se titrează cu soluţia de iodat pînă la decolorarea cloroformului, agitîndu-se puternic spre sfîrşitul titrării. În cazul cînd se lucrează în HCl 0,5 *n* şi NaCl 1,5 *n* pentru indicare se poate folosi şi amidonul.

Are loc următoarea reacţie:

$$2KI + KIO_3 + 6HCl = 3ICl + 3KCl + 3H_2O$$

1 ml KIO_3 10^{-1} *n* corespunde la 6,3452 mg I^-.

2. **Determinarea iodurilor în prezenţa cianurii.** Determinarea iodurilor cu iodat în prezenţa cianurii are avantajul, faţă de metoda descrisă mai înainte, că se poate lucra în soluţie mult mai slab acidă. Metoda de lucru este următoarea: soluţia neutră de iodură este adusă într-un flacon cu dop şlefuit, se adaugă un volum egal de HCl 2,5 *n* (sau cel puţin 50 ml) şi 6—8 ml soluţie 5—10^{-1} *m* de KCN şi apoi 5 ml soluţie de amidon. Se titrează agitînd puternic pînă la decolorarea soluţiei (de la albastru la incolor). Are loc următoarea reacţie:

$$2KI + KIO_3 + 3HCN + 3HCl = 3ICN + 3KCl + 3H_2O.$$

În locul acidului clorhidric se poate folosi şi acid sulfuric 2*n* (acelaşi volum ca şi pentru HCl), dar în acest caz se adaugă şi 1—2 g NaCl pentru 100 ml sloluţie.

3. **Determinarea iodurilor în prezenţa acetonei.** În soluţia de iodură (într-un flacon cu dop şlefuit), se adaugă HCl conc. pînă la concentraţia 1 *n* sau H_2SO_4 pînă la concentraţia 2*n*, apoi 20—30 ml acetonă pentru 100 ml lichid. Se adaugă apoi 5 ml cloroform şi se titrează cu soluţia de iodat pînă cînd culoarea cloroformului trece de la brun (iodul în soluţie acetonică) la gălbui.

Are loc următoarea reacţie:

$$2KI + KIO_3 + 3C_3H_6O + 3HCl = 3IC_3H_5O + 3KCl + 3H_2O.$$

4. **Determinarea iodurilor în prezenţa antipirinei.** Unui volum de 20 ml din soluţia care conţine 2—10 mg I^- i se adaugă 10 ml H_2SO_4 50% şi 0,5 g antipirină, apoi se titrează cu soluţia de iodat în prezenţa amidonului pînă la galben pal. Aproape de sfîrşitul titrării, soluţia de iodat se adaugă în picături şi se agită de fiecare dată 5—10 s.

5. **Determinarea iodurilor în amestec cu iod.** Pentru determinarea unei ioduri în amestec cu iod se procedează în modul următor: pe o probă se determină iodul cu tiosulfat, iar pe o alta se determină împreună iodura şi iodul cu iodat. Au loc următoarele reacţii:

$$2KI + KIO_3 + 6HCl = 3ICl + 3KCl + 3H_2O$$

$$2I_2 + KIO_3 + 6HCl = 5ICl + KCl + 3H_2O.$$

Se calculează cantitatea de iodat corespunzătoare iodului determinat cu tiosulfat, se scade din cantitatea totală de iodat şi astfel se obţine cantitatea de iodat corespunzătoare iodurii.

Scanned with OKEN Scanner

6. **Determinarea fierului** [61]. În soluţie suficient de concentrată de HCl, sarea feroasă este oxidată de iodat după reacţia :

$$4Fe^{2+} + KIO_3 + 6H^+ = 4Fe^{3+} + I^+ + K^+ + 3H_2O.$$

Soluţiei de analizat i se adaugă 6 ml ICl $5 \cdot 10^{-1}$ *m*, se diluează la 50 ml, apoi i se adaugă 50 ml HCl conc. şi 5 ml tetraclorură de carbon. Se titrează cu KIO_3 pînă la trecerea culorii solventului de la violet la galben pal.

Substanţele organice ca acidul citric, acidul tartric, acidul oxalic, glicerina, alcoolul etilic şi hîrtia de filtru nu deranjează.

Titrarea se poate efectua şi în prezenţa unuia din cei trei indicatori ireversibili (p. 378).

1 ml KIO_3 10^{-1} *n* corespunde la 5,5847 mg Fe.

7. **Determinarea arsenului.** Determinarea arseniţilor se execută după metoda descrisă pentru stabilirea titrului soluţiei de iodat. Rezultate tot aşa de bune se obţin şi la titrarea în prezenţă de KCN (v. metoda de dozare a iodurilor).

Determinarea se poate efectua şi în prezenţa de *p*-etoxicrisoidină (indicator redox reversibil) [62].

Se lucrează în modul următor : unui volum de 4—25 ml soluţie arsenioasă aprox. 10^{-1} *n* i se adaugă 35 ml HCl conc. şi 12 picături indicator (soluţie 0,1% în alcool), apoi se titrează ca iodat pînă la trecerea culorii de la roşu la roşu-purpuriu. În acest moment reactivul se adaugă în picături şi se agită bine (10—20 s). Titrarea se definitivează odată cu trecerea culorii la portocaliu.

1 ml KIO_3 10^{-1} *n* corespunde la 3,7461 mg As.

8. **Determinarea stibiului.** Pentru determinarea stibiului este mai indicată metoda de titrare în prezenţa cianurii, însă în acest caz, din cauza conţinutului mai redus în HCl al soluţiei, în scopul înpiedicării hidrolizei stibiului ($SbCl_3 + H_2O \rightleftharpoons SbOCl + 2HCl$), se adaugă acid tartric în cantitate suficientă încît să complexeze stibiul şi deci să împiedice hidroliza acestuia.

Se poate titra şi în soluţie puternic clorhidrică în prezenţa a 5 ml cloroform, însă din cauza vitezei reduse de formare a monoclorurii de iod, titrarea este greoaie şi duce la erori în plus (consum mai mare de KIO_3) şi de aceea, în scopul măririi vitezei reacţiei, se adaugă spre sfîrşitul titrării 5 ml soluţie $5 \cdot 10^{-1}$ *m* de ICl. Se titrează apoi în continuare cu soluţia de iodat, agitînd puternic pînă la decolorarea cloroformului. Are loc următoarea reacţie :

$$2SbCl_3 + KIO_3 + 6HCl = 2SbCl_5 + ICl + KCl + 3H_2O.$$

Pentru sistemul $Sb^{5+} + 2e \rightleftharpoons Sb^{3+}$, $E_0 = 0{,}80$ V (în soluţie 3 *n* de HCl).

1 ml KIO_3 10^{-1} *n* corespunde la 6,0875 mg Sb.

Soluţia $5 \cdot 10^{-1}$ *m de* ICl se prepară astfel : se iau 1,75 g KIO_3 şi 2,77 g KI şi se dizolvă în 25 ml apă într-un flacon de 100 ml. Se adaugă apoi 20 ml HCl conc. şi 1 ml cloroform, după care se adaugă o soluţie $2{,}5 \cdot 10^{-2}$ *m*

KIO_3 pînă la decolorarea cloroformului. Iodura trebuie să fie în slab exces şi de aceea cloroformul va fi colorat în violet. Prin adaos de KIO_3 tot iodul trece sub formă de ICl. Soluţia astfel preparată se păstrează în sticlă brună.

9. **Determinarea hidrazinei.** Determinarea hidrazinei cu soluţia de iodat se execută în aceleaşi condiţii ca şi determinarea iodurii în prezenţa cianurii.

Are loc următoarea reacţie:

$$N_2H_4 \cdot H_2SO_4 + KIO_3 + 2HCl = ICl + N_2 + KCl + 3H_2O + H_2SO_4.$$

Pentru sistemul $N_2H_4 - 4e \rightleftharpoons N_2 + 4H^+$, $E_0 = 0{,}45$ V (la pH $= 0$).

1 ml KIO_3 10^{-1} n corespunde la 0,8011 mg N_2H_4.

Dacă titrarea se efectuează în soluţie clorhidrică 3—5 n, pentru indicarea sfîrşitului titrării se poate folosi şi Brillant-Ponceau 5R [63].

10. **Determinarea hidrazidei izonicotinice** [64] Hidrazida acidului izonicotinic este oxidată de iodat în soluţie suficient de clorhidrică după reacţia:

$$C_5NH_4-CO-NH-NH_2+IO_3^- + 2H^+ = C_5NH_4COOH+2N_2+I^+ + 2H_2O$$

Modul de lucru este următorul. Unui volum de 20 ml din soluţia de analizat i se adaugă 30 ml HCl conc. şi se titrează cu soluţia de iodat în prezenţă de p-etoxicrisoidină (12 picături soluţie alcoolică 0,1%, care se adaugă numai după ce s-a consumat aprox. 90% din soluţia de iodat). Titrarea se continuă în picături din 30 în 30 s. şi se definitivează la trecerea culorii la galben. Se stabileşte consumul de KIO_3 într-o probă în alb, pînă la decolorarea soluţiei.

1 ml KIO_3 10^{-1} n corespunde la 3,428 mg hidrazidă.

11. **Determinarea mercurului din sărurile mercuroase (calomel).** Se cîntăreşte atîta substanţă încît să se obţină 1,0—1,5 g Hg_2Cl_2; se adaugă apă şi HCl conc. pînă soluţia conţine 15—20% HCl; se mai adaugă 5 ml cloroform şi se titrează cu soluţia de iodat pînă cînd culoarea violetă a cloroformului dispare. Are loc următoarea reacţie:

$$2Hg_2Cl_2 + KIO_3 + 6HCl = 4HgCl_2 + ICl + KCl + 3H_2O.$$

Pentru sistemul $2Hg^{2+} + 2e \rightleftharpoons Hg_2^{2+}$, $E_0 = 0{,}91$ V.

Titrarea se execută într-un flacon cu dop şlefuit şi se agită puternic mai ales spre sfîrşitul titrării.

1 ml KIO_3 10^{-1} n corespunde la 23,6043 mg Hg_2Cl_2.

12. **Determinarea tiocianaţilor.** Tiocianaţii sînt oxidaţi de iodat în soluţie suficient de clorhidrică după reacţia:

$$2SCN^- + 3IO_3^- + 4H^+ = 2SO_4^{2-} + 3I^+ + 2HCN + H_2O.$$

Se lucrează în soluţie de HCl 3,5 *n* răcită la 10°C, în prezenţă de ICl (5 ml soluţie $5 \cdot 10^{-1}$ *m*) şi de tetraclorură de carbon (15 ml). Se titrează cu soluţia de iodat pînă la trecerea culorii solventului de la violet la galben pal [65].

Dacă se lucrează în soluţie clorhidrică 0,25—0,50 *n* şi la o concentraţie de NaCl 1,2—1,8 *n*, la sfîrşitul titrării determinarea se poate efectua cu rezultate bune şi în prezenţă de amidon. În prezenţă de KCN se poate titra, de asemenea, în prezenţă de amidon, dacă la sfîrşitul titrării concentraţia de HCl este 1 *n*.

1 ml soluţie 10^{-1} *n* de KIO_3 corespunde la 0,968 mg SCN^-.

Determinarea indirectă (multiplicare) a cationilor se bazează fie pe titrarea tiocianatului care rezultă prin dizolvarea precipitatului simplu (CuSCN) sau complex şi care conţine cationul ce urmează a fi determinat, ca $M^{II}[Cr(SCN)_4(NH_3)_2]_2$.

E. VANADATOMETRIA

În soluţie acidă vanadaţii (metavanadaţii) sînt oxidanţi mijlocii şi reacţionează în modul următor:

$$VO_3^- + e + 4H^+ \rightleftharpoons VO^{2+} + 2H_2O.$$

pentru care potenţialul normal redox aparent creşte cu creşterea concentraţiei ionilor de hidrogen. Astfel, în H_2SO_4 *n*, $E_0 = 1{,}02$ V, în H_2SO_4 2*n*, $E_0 = 1{,}07$ V, în H_2SO_4 8 *n*, $E_0 = 1{,}30$ V. Pentru soluţii de acid sulfuric este valabilă următoarea relaţie [66].

$$E = 0{,}97 + 0{,}173\ [H_2SO_4],$$

În soluţii acide, ionul metavanadat se condensează la acizi polivanadici coloraţi în galben, de exemplu: $H_6V_{10}O_{28}$ (acidul decavanadic), care în soluţie suficient de acidă ($pH < 3$) se găsesc în echilibru cu ionul VO_2^+. Apare astfel sistemul redox:

$$VO_2^+ + e + 2H^+ \rightleftharpoons VO^{2+} + H_2O.$$

Indicarea sfîrşitului titrării la titrarea cu soluţia de metavanadat se realizează cu ajutorul indicatorilor redox: difenilamina, difenilbenzidina, acidul difenilamin-*p*-sulfonic, benzidina, acidul N-fenilantranilic, acid Cu-ftalocianintetrasulfonic [67] etc.

Indicarea sfîrşitului titrării în vanadatometrie se poate realiza folosind ca indicator monoclorura de iod şi un solvent pentru iod, nemiscibil cu apa, de exemplu cloroformul. La adaosul acestui indicator are loc următoarea reacţie:

$$2I^+ + 2e = I_2,$$

adică are loc reducerea indicatorului, iar iodul elementar format trece în faza organică, colorînd-o. La sfîrşitul titrării vanadatul oxidează iodul din solventul organic la I^+, o dată cu trecerea culorii de la violet (I_2) la galben deschis (ICl). Are loc reacţia:

$$I_2 + 2VO_3^- + 8H^+ = 2I^+ + 2VO^{2+} + 4H_2O.$$

Se realizează deci o indicare cu punct final extras şi fără consum de reactiv

a. Prepararea şi stabilirea titrului soluţiei de vanadat

Se pot obţine soluţii cu titru cunoscut de metavanadat, folosind metavanadatul de amoniu (standard primar), substanţă care se obţine destul de uşor cu o puritate satisfăcătoare, prin recristalizare din apă. Dacă este totuşi necesar sau dacă se foloseşte $NaVO_3$ ori KVO_3, titrul soluţiei se stabileşte cu o sare feroasă (standard secundar), ca sarea Mohr ($M = 392{,}139$) sau sulfatul dublu de fier (II) şi etilendiamoniu $C_2H_4(NH_2)_2 \cdot H_2SO_4 \cdot FeSO_4 \cdot 4H_2O$, $M = 382{,}147$. În acest scop, unui volum cunoscut din soluţia care conţine 0,05 — 0,1 g vanadat i se adaugă 25 ml H_3PO_4 25% şi o picătură soluţie 1% de indicator redox (acid N-fenilantranilic în apă, difenilamină sau difenilbenzidină în H_2SO_4 conc.). Se titrează apoi cu soluţie de sare feroasă pînă la trecerea culorii de la albastru-violet la verde deschis. Are loc reacţia:

$$VO_3^- + Fe^{2+} + 4H^+ = Fe^{3+} + VO^{2+} + 2H_2O,$$

iar titrul soluţiei de vanadat exprimat în VO_3^- va fi:

$$T = \frac{n_1 \cdot T_1 \cdot 98{,}940}{n \cdot 392{,}139},$$

în care:

n reprezintă numărul de mililitri soluţie de vanadat;
n_1 — mililitri soluţie de sare Mohr;
T_1 — titrul soluţiei de sare Mohr.

Se poate lucra şi în modul următor. Soluţiei de sare feroasă (standard) i se adaugă H_2SO_4 pînă la o concentraţie de 4—5 n şi se titrează cu soluţie de vanadat în prezenţă de acid N-fenilantranilic (1 picătură soluţie apoasă 1%) pînă la trecerea culorii de la verde deschis la albastru-violet. Dacă se lucrează cu sare Mohr, titrul soluţiei de vanadat exprimat în VO_3^- va fi:

$$T = \frac{a \cdot 98{,}940}{n \cdot 392{,}139},$$

Scanned with OKEN Scanner

în care:

n reprezintă numărul de mililitri soluţie de vanadat;
a — grame sare Mohr.

Soluţia de vanadat este stabilă timp foarte îndelungat şi poate fi folosită nu numai pentru determinarea substanţelor anorganice, ci şi pentru cele organice. Se titrează fie direct, fie indirect, adică substanţei de analizat i se adaugă un exces din soluţia de vanadat care se retitrează cu o soluţie de sare feroasă, în prezenţa unui indicator redox. Se procedează în acest mod atît pentru unele substanţe anorganice, de exemplu Sb^{3+}, cît mai ales pentru determinarea substanţelor organice.

b. Determinări cu ajutorul soluţiei de vanadat

1. **Determinarea fierului** se efectuează în aceleaşi condiţii ca la stabilirea titrului soluţiei de vanadat. Se titrează cu soluţie de VO_3^- în prezenţa de indicator redox: acid N-fenilantranilic [68]. Se poate lucra şi în soluţie de acid clorhidric 7 n în prezenţă de ICl (5 ml soluţie $2 \cdot 10^{-2}$ m) şi cloroform (5 ml). Se titrează cu vanadat pînă la trecerea culorii cloroformului de la violet (I_2) la galben deschis (ICl). Către sfîrşit se titrează în picături şi agitînd. Are loc reacţia:

$$Fe^{2+} + VO_3^- + 4H^+ = Fe^{3+} + VO^{2+} + 2H_2O.$$

Dacă avem un amestec de $Fe^{2+} + Fe^{3+}$ se procedează întîi la reducerea Fe^{3+} la Fe^{2+} cu amalgam de zinc (cu 1—2% Hg^{2+}) sau, mai bine, prin trecerea soluţiei printr-o coloană plină cu granule din acest amalgam (reductor, fig. 59). Dacă soluţia conţine numai Fe^{3+} se procedează la fel.

1 ml VO_3^- 10^{-1} n corespunde la 5,5847 mg Fe.

În cazul folosirii vanadatului pentru determinarea fierului, acidul clorhidric nu deranjează. Nu deranjează nici substanţele organice şi de aceea această soluţie este mai avantajoasă decît soluţia de permanganat, de bicromat şi de sare cerică.

2. **Determinarea uraniului** se efectuează după prealabila reducere cu amalgam de zinc şi în condiţiile descrise la determinarea cerimetrică (p. 395)

Titrarea cu vanadat are loc după reacţia:

$$U^{4+} + 2VO_3^- + 4H^+ = UO_2^{2+} + 2VO^{2+} + 2H_2O$$

(pentru sistemul $UO_2^{2+} + 2e + 4H^+ \rightleftharpoons U^{4+} + 2H_2O$, $E_0 = 0{,}41$ V). Reacţia este însă prea lentă şi de aceea se lucrează în prezenţa acidului oxalic, drept catalizator [69] Se adaugă şi acid fosforic pentru o bună reversibilitate a funcţionării indicatorului (difenilbenzidinei).

Scanned with OKEN Scanner

Modul de lucru. Soluţiei (50—100 ml) de U^{4+} i se adaugă 10 ml H_2SO_4 10 *n*, 5 ml acid fosforic $d = 1,7$ şi 2 ml soluţie de acid oxalic 2*n*. Se titrează apoi în prezenţă de difenilbenzidină (0,5 ml soluţie 0,1% în H_2SO_4 conc.), pînă la colorarea soluţiei în albastru-violet.

1 ml VO_3^- 10^{-1} *n* corespunde la 11,9015 mg U.

3. **Determinarea molibdenului.** se efectuează prin titrarea Mo(V), adică a MoO_2^+. Este necesară deci reducerea prealabilă a molibdatului. Reducerea molibdatului la MoO_2^+ se poate face cu ajutorul mercurului. Are loc reacţia:

$$2MoO_4^{2-} + 2Hg + 8HCl = 2MoO_2^+ + Hg_2Cl_2 + 4H_2O + 6Cl^-$$

sau în mediu suficient de acid:

$$2MoO_2^{2+} + 2Hg + 2HCl = 2MoO_2^+ + Hg_2Cl_2 + 2H^+.$$

Se lucrează în soluţie clorhidrică 3*n* şi după adaosul a 10—20 ml mercur într-o sticlă sau balon se agită bine 5 min. Se decantează, apoi se filtrează de clorura mercuroasă şi de excesul de mercur şi se spală cu acid clorhidric 2 *n*.

Reacţia de titrare va fi:

$$MoO_2^+ + VO_3^- = MoO_4^{2-} + VO^{2+}$$

şi se execută în prezenţă de difenilbenzidină sau de acid N-fenilantranilic [70]. Pentru o corectă funcţionare a acestor indicatori se lucrează astfel: pentru difenilbenzidină în soluţie de HCl 4 *n*, acid oxalic (2 ml soluţie 1 *m* pentru 50 ml soluţie) şi H_3PO_4 (6 ml soluţie cu $d = 1,7$ pentru 50 ml), iar pentru acidul-N-fenilantranilic în soluţie 4 *n* de HCl la sfîrşitul titrării şi în prezenţă de acid oxalic (2 ml soluţie 1 *m* pentru 50 ml). Dacă se lucrează în soluţie de HCl 6 *n* nu este necesar să se mai adauge acid oxalic, deoarece în aceste condiţii funcţionarea ca indicator a acidului N-fenilantranilic este corectă.

1 ml VO_3^- 10^{-1} *n* corespunde la 9,594 mg Mo.

4. **Determinarea arseniţilor.** În mediu de HCl arseniţii sînt oxidaţi la arseniaţi după reacţia:

$$H_3AsO_3 + 2VO_3^- + 6H^+ = H_3AsO_4 + 2VO^{2+} + 3H_2O.$$

Reacţia este prea lentă şi de aceea se catalizează cu ICl [71]. În aceste condiţii trebuie să considerăm că are loc în următoarele două etape, care se petrec cu viteză mare:

$$H_3AsO_3 + 2I^+ + H_2O = H_3AsO_4 + I_2 + 2H^+$$

şi

$$I_2 + 2VO_3^- + 8H^+ = 2I^+ + 2VO^{2+} + 4H_2O,$$

astfel încît pentru sfîrşitul titrării se poate folosi indicarea cu punct final extras (p. 328 şi 378). În acest scop se foloseşte cloroformul.

Modul de lucru. Soluţiei de analizat i se adaugă 30 ml HCl conc. pentru 25 ml (soluţia trebuie să fie 7—7,5 *n* în HCl), apoi 5 ml soluţie $2 \cdot 10^{-2}$ *m* de ICl (pentru preparare p. 380) şi 5 ml cloroform. Se titrează la temperatura obişnuită cu o soluţie 10^{-1} *n* de $NaVO_3$, pînă la trecerea culorii cloroformului de la violet (I_2) la galben-deschis (ICl). Către sfîrşit, soluţia de $NaVO_3$ se adaugă în picături şi se agită puternic.

1 ml VO_3^- 10^{-1} *n* corespunde la 3,7461 mg As.

5. **Determinarea stibiului.** Deoarece viteza reacţiei:

$$Sb^{3+} + 2VO_3^- + 8H^+ = Sb^{5+} + 2VO^{2+} + 4H_2O$$

este prea mică, nu se poate efectua o titrare directă. Reacţia trebuie catalizată. Se lucrează în modul următor. Soluţiei de Sb^{3+} i se adaugă H_2SO_4 pînă la concentraţia 1*n* şi 1 ml soluţie ICl $2 \cdot 10^{-2}$ *m*, apoi se aduce 5 min. aproape de fierbere. Se răceşte şi se titrează excesul de VO_3^- cu sulfat feros în prezenţă de difenilamină sau acid N-fenilantranilic [72].

1 ml VO_3^- 10^{-1} *n* corespunde la 6,0875 mg Sb.

6. **Determinarea tiocianaţilor** În mediu acid, tiocianaţii sînt oxidaţi de ionul vanadat după reacţia:

$$SCN^- + 6VO_3^- + 17H^+ = SO_4^{2-} + HCN + 6VO^{2+} + 8H_2O.$$

Viteza acestei reacţii este însă mică şi de aceea se catalizează cu ICl [71]. Se lucrează în modul următor. Soluţiei de analizat i se adaugă atîta HCl conc. pînă la o concentraţie 7—7,5 *n*, apoi 5 ml soluţie $2 \cdot 10^{-2}$ *m* de ICl şi 5 ml cloroform. Se titrează agitînd puternic pînă la trecerea culorii cloroformului de la violet la galben-deschis, menţionînd la nevoie concentraţia de HCl la 7—7,5 *n*.

1 ml VO_3^- 10^{-1} *n* corespunde la 0,968 mg SCN^-.

Se poate lucra şi cu exces din soluţia de vanadat, în soluţie de HCl 5—6 *n* şi în prezenţă de ICl (1 ml soluţie $2 \cdot 10^{-2}$ *m*). Se lasă 10 minute, apoi excesul de VO_3^- se titrează cu sare feroasă în prezenţă de difenilamină sau acid N-fenilantranilic.

7. **Determinarea hidrazinei.** În mediu acid hidrazina este oxidată de vanadat după reacţia:

$$N_2H_4 + 4VO_3^- + 12H^+ = N_2 + 4VO^{2+} + 8H_2O.$$

Pentru a mări viteza reacţiei se titrează în prezenţă de ICl şi cloroform şi în aceleaşi condiţii ca la determinarea tiocianaţilor [71].

1 ml VO_3^- 10^{-1} *n* corespunde la 0,8011 mg N_2H_4.

Scanned with OKEN Scanner

8. **Determinarea glicerinei.** În mediu acid, glicerina este oxidată de vanadat la acid formic, după reacţia:

$$CH_2OH-CHOH-CH_2OH + 8VO_3^- + 24H^+ = 3HCOOH + 8VO^{2+} + 13H_2O$$

Reacţia este lentă şi nu se poate folosi pentru o titrare directă. Se lucrează cu un exces de vanadat în modul următor [73]. Se adaugă soluţiei diluate de glicerină (4—25 mg) un volum din soluţia de VO_3^- în exces. Se ţine o oră pe baia de apă (în fierbere), se diluează la 100 ml cu apă distilată şi se răceşte la temperatura camerei. În continuare, se adaugă 25 ml H_2SO_4 conc. şi se titrează excesul de vanadat cu sare feroasă de acid N-fenilantranilic pînă la trecerea culorii de la violet la verde.

1 ml VO_3^- 10^{-1} *n* corespunde la 1,1512 mg glicerină.

9. **Determinarea hidrochinonei.** Hidrochinona este oxidată în soluţie acidă după reacţia:

$$C_6H_4(OH)_2 + 2VO_3^- + 6H^+ = C_6H_4O_2 + 2VO^{2+} + 4H_2O.$$

Determinarea se efectuează la 50°C în soluţie sulfurică 1 *n*, în prezenţă de acid oxalic — catalizator (2 ml soluţie 1 *m* pentru 50 ml) [74]. Se titrează în prezenţă de difenilbenzidină, pînă la trecerea culorii de la albastru-violet la albastru-deschis. Prezenţa rezorcinei şi a crezolilor deranjează.

1 ml VO_3^- 10^{-1} *n* corespunde la 5,5057 mg hidrochinonă.

F. CERIMETRIA

Sărurile cerice sînt oxidanţi puternici în mediu acid, necesar de altfel numai pentru a împiedica hidroliza cationului Ce^{4+}. Potenţialul normal redox aparent al sistemului:

$$Ce^{4+} + e \rightleftharpoons Ce^{3+}$$

depinde nu numai de concentraţia acidului, dar şi de natura anionului, după cum rezultă din tabela 94 [75].

Tabela 94

Potenţialul normal redox aparent al sistemului $Ce^{4+} + e \rightleftharpoons Ce^{3+}$, în volţi [75]

Concentraţia *n* / Acidul	$HClO_4$	HNO_3	H_2SO_4	HCl
1	1,70	1,61	1,44	1,28
2	1,71	1,62	1,44	—
4	1,75	1,61	1,43	—
8	1,87	1,56	1,42	—

Potenţialul redox mai scăzut în soluţiile de acid sulfuric şi clorhidric se datoreşte formării unor complecşi sulfatocerici, de exemplu $[Ce(SO_4)_4]^{4-}$, sau clorocerici, de exemplu $[CeCl_6]^{2-}$.

Deoarece hidroxidul ceric este deosebit de greu solubil ($S = 1{,}6 \cdot 10^{-55}$), formarea acestui precipitat în soluţia în care $[Ce^{4+}] = 10^{-1}$ are loc la (v. formula II. 46):

$$[H^+] = \sqrt[4]{\frac{10^{-1}(10^{-14})^4}{1{,}6 \cdot 10^{-55}}} = 2{,}81 \cdot 10^{-1}, \text{ adică la } pH = 0{,}55.$$

Substanţele organice nu deranjează sau deranjează mult mai puţin titrarea cu sare cerică. Nu deranjează nici acidul clorhidric şi de aceea această soluţie este mai avantajoasă faţă de soluţia de permanganat sau chiar de bicromat.

Indicarea sfîrşitului titrării în cerimetrie se poate realiza atît cu indicatori redox cît şi cu ajutorul sistemului ICl + cloroform (punct final extras şi fără consum de reactiv).

Ca indicatori redox reversibili se folosesc acidul N-fenilantranilic, difenilamina, difenilbenzidina, acidul difenilaminsulfonic, erioglaucina, setoglaucina, xilen-cianol FF, feroina, nitroferoina (nitrofenantrolina feroasă), acidul Cu-ftalocianintetrasulfonic (Cu-ftalocianina) etc. Ca indicatori redox ireversibili se poate folosi metiloranjul, roşul de metil şi albastrul de metilen. Dintre toţi aceşti indicatori, feroina are cea mai largă întrebuinţare, nu numai din cauza virajului uşor de observat (de la roşu la albastru-pal) dar şi din cauza unei erori de titrare mai mici, deoarece potenţialul său redox normal este mai ridicat ($E_0 = 1{,}06$ V).

Sistemul ICl + cloroform se foloseşte mai ales pentru indicarea sfîrşitului titrării în cazul reacţiilor lente de oxidare cu Ce^{4+}, ca, de exemplu, $SCN^- + Ce^{4+}$. În aceste cazuri substanţa care se determină este oxidată de ICl. Au loc reacţiile:

$$SCN^- + 6I^+ + 4H_2O = SO_4^{2-} + HCN + 3I_2 + 7H^+ \text{ (cu viteză mare)}$$

şi

$$I_2 + 2Ce^{4+} = 2I^+ + 2Ce^{3+} \quad \text{(cu viteză mare)}$$

Sfîrşitul titrării este indicat prin trecerea culorii cloroformului de la violet (culoarea iodului), la galben pal (culoarea ICl).

Prezenţa fluorurilor solubile deranjează în titrarea cu Ce^{4+} şi de aceea se îndepărtează cu acid boric (p. 392).

a. Prepararea şi stabilirea titrului soluţiei cerice

Pentru obţinerea unei soluţii de sare cerică cu titru cunoscut se poate folosi ca standard primar sulfatul de ceriu (IV) şi etilendiamoniu, $2[NH_2-(CH_2)_2-NH_2 \cdot H_2SO_4] \cdot Ce(SO_4)_2 \cdot 7H_2O$, $M = 774{,}705$, substanţă ce se prepară destul de uşor [76]. Se amestecă în proporţii molare de 1 : 1,

$Ce(SO_4)_2$ în H_2SO_4 2 n şi hidroxid de etilendiamoniu în H_2SO_4 4 n. Se lasă cîteva ore, timp în care se separă cristalele colorate în portocaliu, se filtrează, se spală cu alcool absolut şi se usucă la 60°. Substanţa cîntărită se dizolvă în balon cotat care conţine H_2SO_4 2n.

Azotatul de ceriu(IV) şi amoniu: $Ce(NO_3)_4 \cdot 2NH_4NO_3$, $M = 548{,}226$ se poate prepara suficient de pur încît să întrunească condiţiile unei substanţe etalon şi de aceea se poate folosi, de asemenea, pentru obţinerea unei soluţii cu titru cunoscut prin cîntărire şi dizolvare în HNO_3 2n, la balon cotat (standard primar).

Pentru obţinerea unei soluţii de sare cerică al cărei titru urmează a fi stabilit, se poate pleca fie de la sulfatul ceric anhidru $Ce(SO_4)_2$, fie de la sulfatul dublu de amoniu şi ceriu: $Ce(SO_4)_2 \cdot 2(NH_4)_2SO_4 \cdot 2H_2O$.

Se cîntăreşte cantitatea corespunzătoare normalităţii dorite (60—70 g $Ce(SO_4)_2$, pentru soluţia $\approx 10^{-1}n$) şi apoi se dizolvă într-o soluţie 1—2 n de H_2SO_4, după care se diluează cu un volum egal de apă. Concentraţia în acid sulfuric trebuie să fie $5 \cdot 10^{-1}$ n pînă la n.

Dacă după adaosul de acid sulfuric rămîne un reziduu, se filtrează şi se lucrează mai departe cu această soluţie.

Pentru obţinerea unei soluţii de sulfat ceric se poate pleca şi de la oxidul ceric, CeO_2, care se tratează într-un pahar sau capsulă cu H_2SO_4 conc. şi se menţine pe baia de apă în fierbere, pînă la dizolvare. Pentru a controla dacă dizolvarea este terminată se ia cu bagheta o picătură din conţinutul vasului şi se tratează cu apă acidulată cu H_2SO_4 într-o eprubetă. Dacă oxidul ceric conţine unele impurităţi ca SiO_2, fosfat etc., proba dizolvării complete va fi negativă oricît ar sta pe baia de apă. În acest caz, după răcire se adaugă apă conţinutului vasului în care a avut loc dizolvarea cu H_2SO_4 conc. şi se filtrează. Soluţia obţinută trebuie să conţină H_2SO_4 în concentraţie $5 \cdot 10^{-1}n$ pînă la n.

Ca substanţă de plecare se poate folosi şi oxalatul ceros $Ce_2(C_2O_4)_3 \cdot 10H_2O$, care, prin calcinare uşoară (600—625 °C), trece la oxid ceric CeO_2, care se transformă mai departe în sulfat după metoda descrisă.

Stabilitatea soluţiei cerice este destul de mare, pînă la un an, şi de aceea titrul se verifică rar. Lumina accelerează descompunerea soluţiei cerice (reducerea la ionul ceros Ce^{3+}, din cauza potenţialului redox mai mare decît al oxigenului) şi de aceea se păstrează în sticle brune.

O dată cu ridicarea temperaturii, stabilitatea soluţiei cerice nu se modifică apreciabil. În general, stabilitatea soluţiei cerice este mai mare decît aceea a permanganatului de potasiu.

Stabilirea titrului unei soluţii de sulfat ceric se poate face prin mai multe metode:

Cu ajutorul trioxidului de arsen, As_2O_3, masa echivalentă 49,460 g. În soluţie clorhidrică arsenul trivalent este oxidant de către soluţia cerică la arsen pentavalent după următoarea reacţie:

$$AsCl_3 + 2Ce(SO_4)_2 + 2HCl = AsCl_5 + Ce_2(SO_4)_3 + H_2SO_4.$$

Pentru sistemul $As^{5+} + 2e \rightleftharpoons As^{3+}$, $E_0 = 0{,}58$ V (în HCl n). Reacţia este lentă şi de aceea se lucrează în prezenţă de catalizator, ICl [77].

Se cîntăresc 0,25—0,35 g As_2O_3 şi se dizolvă pe baia de apă în 15 ml soluţie 7% Na_2CO_3. După răcire se adaugă 80 ml apă, 20 ml HCl conc. şi 5 ml soluţie de ICl $5 \cdot 10^{-3}$ *m* drept catalizator (vezi prepararea acestuia în cele ce urmează) şi se titrează la temperatura obişnuită cu soluţia cerică în prezenţa *o*-fenantrolinei feroase ca indicator (o picătură soluţie $2{,}5 \cdot 10^{-2}$ *m*) pînă la trecerea culorii de la roşu-brun la albastru-palid. Se încălzeşte apoi la 50 °C şi se continuă titrarea pînă cînd culoarea albastră-palidă persistă cel puţin un minut.

Titrul soluţiei cerice, exprimat în Ce^{4+}, va fi:

$$T = \frac{a \cdot 140{,}12}{n \cdot 49{,}460},$$

în care:

a reprezintă g As_2O_3;
n — mililitri soluţie cerică folosită.

Soluţia de monoclorură de iod $5 \cdot 10^{-3}$ *m*, ICl, se prepară în modul următor: se dizolvă 0,279 g KI şi 0,178 g KIO_3 în 250 ml apă, adăugîndu-se dintr-o dată 250 ml HCl conc. Are loc următoarea reacţie:

$$KIO_3 + 2KI + 6HCl = 3ICl + 3KCl + 3H_2O.$$

Iodura va fi în slab exces şi de aceea la început se obţine şi iod liber. Se adaugă 1 ml cloroform şi o soluţie de KIO_3 10^{-2} *m* pînă la decolorare, cînd tot iodul va trece sub formă de ICl.

Soluţia astfel preparată se păstrează la adăpost de lumină.

Cu ajutorul oxalatului de sodiu $Na_2C_2O_4$, masa echivalentă 66,9998 g sau al *acidului oxalic*, masa echivalentă 63,033 g.

În soluţie clorhidrică, ionul oxalat este oxidat de către soluţia cerică după următoarea reacţie:

$$Na_2C_2O_4 + 2Ce(SO_4)_2 = 2CO_2 + Ce_2(SO_4)_3 + Na_2SO_4.$$

Reacţia este lentă şi de aceea se lucrează în prezenţa unui catalizator ICl [77].

Se cîntăresc 0,15—0,20 g oxalat de sodiu, se dizolvă în 20—25 ml apă şi se adaugă 15—25 ml HCl conc. şi 5 ml soluţie $5 \cdot 10^{-3}$*m* de ICl drept catalizator. Se încălzeşte la 45—50 °C şi, menţinîndu-se la această temperatură, se titrează cu soluţia cerică în prezenţa *o*-fenantrolinei feroase ca indicator (2 picături), pînă cînd culoarea roşie trece la albastru foarte slab, persistent cel puţin un minut.

În locul monoclorurii de iod, drept catalizator se poate folosi şi sulfatul de mangan (1 ml soluţie 10^{-1}*m*). Titrarea se efectuează tot la cald (45—50 °C).

Titrarea se poate efectua şi în prezenţă de metiloranj (1 pic. soluţie 0,1%) indicator ireversibil, la 70 °C şi în soluţie de HCl sau $HClO_4$ 1—2 *n* [13]. Spre sfîrşitul titrării se mai adaugă 1 pic. indicator, ; la punctul de echivalenţă culoarea trece de la roşu la incolor.

Scanned with OKEN Scanner

Titrul soluţiei cerice, exprimat în Ce^{4+}, va fi:

$$T = \frac{a \cdot 140{,}12}{n \cdot 67}.$$

Cu ajutorul sării Mohr, masa echivalentă 392,139 g. Soluţia cerică oxidează sărurile feroase în mediu acid, după următoarea reacţie care are loc cu viteză mare:

$$2FeSO_4 + 2Ce(SO_4)_2 = Fe_2(SO_4)_3 + Ce_2(SO_4)_3.$$

Se cîntăresc 1—1,5 g sare Mohr şi se aduce într-un flacon în care se găsesc 50 ml soluţie H_2SO_4 *n*; se adaugă două picături soluţie de *o*-fenantrolină feroasă şi se titrează cu soluţia cerică la temperatura obişnuită pînă la trecerea culorii de la roşiatic la un albastru foarte slab, persistent cel puţin un minut.

Ca indicator se poate folosi şi acidul difenilaminsulfonic, nitrodifenilamina sau acidul difenilamincarboxilic şi în general toţi indicatorii redox care au potenţialul normal în soluţie acidă ($pH \approx 0$) în jurul valorii de 1 V.

Titrul soluţiei cerice exprimat în Ce^{4+} va fi:

$$T = \frac{a \cdot 140{,}12}{n \cdot 392{,}139}.$$

Cu ajutorul sulfatului de fier (II) şi etilendiamoniu, $M = 382{,}147$. Se lucrează în aceleaşi condiţii ca la folosirea sării Mohr.

Titrul soluţiei cerice va fi:

$$T = \frac{a \cdot 140{,}12}{n \cdot 382{,}147}.$$

Cu ajutorul ferocianurii de potasiu, $M = 422{,}408$, care este oxidată de sarea cerică după reacţia:

$$[Fe(CN)_6]^{4-} + Ce^{4+} = [Fe(CN)_8]^{3-} + Ce^{3+}.$$

Se titrează în soluţie de H_2SO_4 2 *n* şi în prezenţă de feroină.

Titrul soluţiei de Ce^{4+} va fi:

$$T = \frac{a \cdot 140{,}12}{n \cdot 422{,}408}.$$

b. Determinări cu ajutorul soluţiei cerice

1. Determinarea fierului. În sărurile feroase, fierul se determină cu soluţia cerică în modul arătat la stabilirea titrului acesteia. Ionul Cl^- nu împiedică titrarea. Sărurile ferice sînt în prealabil reduse la forma feroasă cu ajutorul unei soluţii de $SnCl_2$ aşa cum s-a descris la determinarea cu

permanganat şi cu bicromat. După reducere se adaugă 10—15 ml soluţie H_2SO_4 35% şi se titrează cu soluţia cerică în prezenţa feroinei (2 picături) pînă la trecerea culorii de la roşu la albastru deschis, persistent cel puţin un minut, sau a altui indicator redox potrivit (acid difenilaminsulfonic sau acid N-fenilantranilic etc.).

Reducerea Fe^{3+} la Fe^{2+} în soluţie clorhidrică sau sulfurică se poate realiza mult mai simplu cu amalgam de zinc, care apoi se îndepărtează uşor prin simplă decantare. În soluţie azotică nu se poate folosi amalgamul de zinc pentru reducerea Fe^{3+} (se reduce acidul azotic) şi de aceea în acest caz se foloseşte o sare de Ti^{3+}. Excesul de Ti^{3+} este oxidat apoi de acidul azotic. Reacţia: $Fe^{3+} + Ti^{3+} = Fe^{2+} + Ti^{4+}$ este mult mai rapidă decît reacţia: $NO_3^- + 3Ti^{3+} + 4H^+ = NO + 3Ti^{4+} + 2H_2O$ şi de aceea, în aceste condiţii (prezenţa HNO_3) este posibilă reducerea Fe^{3+} la Fe^{2+} [78].

Prezenţa acidului azotos în soluţie, provenit atît ca impuritate în acidul azotic cît şi de pe urma reducerii cu excesul de Ti^{3+}, jenează, în sensul că punctul de echivalenţă este instabil şi de aceea se îndepărtează cu acid sulfamic. Are loc reacţia:

$$HNO_2 + H_2N - SO_3H = H_2SO_4 + N_2 + H_2O.$$

Urmează apoi titrarea cu soluţia de Ce^{4+} în condiţiile obişnuite.

Titrarea cerimetrică a Fe^{2+} în prezenţă de feroină este stînjenită de fluoruri, în sensul că virajul indicatorului este nesigur şi la un potenţial prea mare faţă de potenţialul de echivalenţă, care este micşorat, deoarece şi potenţialul normal redox al sistemului $Fe^{3+} + e \rightleftharpoons Fe^{2+}$ este micşorat, întrucît ionii Fe^{3+} formează cu F^- un complex stabil. Indicatorul are deci virajul prea tîrziu, o dată cu un consum suplimentar de Ce^{4+}.

Spre sfîrşitul titrării, cînd cantitatea de Fe^{2+} este mică şi deci viteza reacţiei $Ce^{4+} + Fe^{2+} = Ce^{3+} + Fe^{3+}$ este, de asemenea, mai mică, o parte a ionilor de Ce^{4+} este legată de ionii F^-, formînd CeF_4 mai greu solubilă. Este deci necesară împiedicarea acestei acţiuni stînjenitoare a ionilor F^-, ceea ce se realizează cu ajutorul acidului boric (pînă la 50 ml soluţie saturată, în funcţie de cantitatea de fluorură) [79].

Are loc reacţia cu formare de complex tetrafluoboric:

$$4F^- + H_3BO_3 + 3H^+ = [BF_4]^- + 3H_2O.$$

1 ml soluţie Ce^{4+} $10^{-1}n$ corespunde la 5,5847 mg Fe.

2. Determinarea molibdenului (V). Molibdenul pentavalent este oxidat de ionul ceric după reacţia:

$$MoO_2^+ + Ce^{4+} + 2H_2O = MoO_4^{2-} + Ce^{3+} + 4H^+$$

sau în soluţie suficient de acidă:

$$MoO_2^+ + Ce^{4+} = MoO_2^{2+} + Ce^{3+}.$$

Pentru reducerea molibdenului se poate folosi mercurul (p. 385).

Scanned with OKEN Scanner

În soluţia obţinută după reducerea cu mercur se adaugă 20 ml H_2SO_4 1 : 1 şi HCl 2 *n* pînă ce volumul soluţiei ajunge la 300 ml. Se titrează apoi cu $Ce(SO_4)_2$, în prezenţă de feroină (2 picături soluţie $2{,}5 \cdot 10^{-3}$ *m*), pînă la trecerea culorii la albastru pal. Aproape de punctul de echivalenţă se titrează în picături şi se agită bine. Sarea de MoO_2^+ este suficient de stabilă la aer şi astfel titrarea are loc în condiţii obişnuite.

Reducerea molibdenului se poate realiza şi prin trecerea soluţiei de analizat printr-un reductor cu granule de argint, sau de bismut. Dacă se foloseşte argintul se lucrează în soluţie clorhidrică 2 *n*, încălzită la 60—80°C, care pentru 50 ml conţine şi 3 ml H_3PO_4 85%. Soluţia trece prin reductor cu un debit de 10 ml pe minut, apoi se spală cu HCl 2*n* de 5 ori. Se răceşte la temperatura camerii şi se titrează în prezenţă de feroină pînă la trecerea culorii la albastru pal.

Dacă se foloseşte bismutul pentru reducere, se lucrează numai în soluţie clorhidrică 1—1,5 *n* şi la temperatura obişnuită.

Fierul, vanadiul şi cuprul deranjează determinarea.

Determinarea se poate efectua în mediu de HCl *n* sau de H_2SO_4 *n* în prezenţă de metiloranj (indicator ireversibil) 2—3 picături soluţie apoasă 0,2% [80]. De asemenea în prezenţă de roşu de metil (indicator ireversibil) 2—3 pic. soluţie apoasă 0,2% în mediu de H_2SO_4 *n*. Se titrează cu $Ce(SO_4)_2$ pînă la trecerea culorii de la roşu la galben (corecţia de indicator va fi de 0,05 ml Ce^{4+} 10^{-2} *n*).

1 ml soluţie $Ce^{4+}10^{-1}n$ corespunde la 9,594 mg Mo.

3. **Determinarea azotiţilor.** Azotiţii sînt oxidaţi de soluţia cerică la azotaţi după următoarea reacţie:

$$2Ce(SO_4)_2 + NO_2^- + H_2O = Ce_2(SO_4)_3 + NO_3^- + H_2SO_4.$$

Pentru sistemul $NO_3^- + 3H^+ + 2e \rightleftharpoons HNO_2 + H_2O$, $E_0 = 0{,}93$ V (în H_2SO_4 *n*).

Se lucrează în modul următor: se ia un anumit volum din soluţia cerică şi se aduce într-un flacon, după care se titrează la 45—50°C cu azotit pînă aproape de decolorare. Se adaugă două picături soluţie feroină şi se continuă titrarea pînă cînd culoarea trece de la slab-albastru-verzui la roz (în timpul titrării vîrful biuretei se află în soluţia cerică).

Se poate lucra şi altfel: în soluţia de azotit se adaugă un exces dintr-o soluţie titrată de sare cerică (sulfat sau azotat), care se va retitra apoi:

— cu o soluţie de sare Mohr în prezenţa feroinei (la sfîrşitul titrării culoarea trece de la slab-albastru-verzui la roz) sau în prezenţă de erioglaucină (culoarea trece la sfîrşitul titrării de la roz la verzui);

— se adaugă o soluţie de KI, iar iodul care apare se titrează cu tiosulfat în prezenţa amidonului ca indicator.

1 ml soluţie $Ce^{4+}10^{-1}n$ corespunde la 4,6006 mg NO_2^-.

4. **Determinarea arsenului** se efectuează după cum s-a arătat la stabilirea titrului soluţiei cerice cu ajutorul trioxidului de arsen. Se poate lucra adăugîndu-se soluţiei clorhidrice a arsenitului un exces din soluţia cerică, care se retitrează cu o soluţie de sare Mohr, sau iodometric cu tiosulfat.

1 ml soluţie $Ce^{4+}10^{-1}n$ corespunde la 7,4922 mg As.

5. **Determinarea acidului oxalic** se efectuează după cum s-a descris la stabilirea titrului soluţiei cerice cu oxalat de sodiu sau cu acid oxalic. Se poate lucra adăugîndu-se soluţiei de acid oxalic un exces din soluţia cerică şi care apoi se retitrează după una din metodele cunoscute.

1 ml soluţie $Ce^{4+}10^{-1}n$ corespunde la 4,5018 mg $H_2C_2O_4$.

6. **Determinarea calciului.** Din soluţiile de calciu se precipită în modul cunoscut (vezi dozajul permanganometric) CaC_2O_4, se filtrează prin filtru de porţelan sau de sticlă poroasă şi se spală pînă nu mai conţine oxalat. Precipitatul de oxalat de calciu se dizolvă în HCl, se spală bine filtrul şi se dozează acidul oxalic corespunzător calciului prezent în proba luată în lucru, prin titrare la 45—50°C, cu soluţia cerică în prezenţă de ICl catalizator şi feroină ca indicator (v. stabilirea titrului soluţiei cerice cu oxalat de sodiu sau acid oxalic).

1 ml soluţie $Ce^{4+}10^{-1}n$ corespunde la 2,004 mg Ca.

7. **Determinarea zaharurilor reducătoare** (faţă de Cu^{2+}). Se ia o anumită cantitate din zahărul reducător sau un volum din soluţia acestuia şi cu ajutorul soluţiei Fehling se oxidează, iar oxidul cupros rezultat se filtrează printr-un filtru de sticlă, de porţelan poros sau azbest, se spală şi se tratează cu o soluţie de sare cerică 10^{-1} n. În acest scop, după adaosul soluţiei cerice se trage foarte slab la trompă, astfel încît lichidul să treacă picătură cu picătură. După dizolvarea completă a precipitatului de oxid cupros:

$$2Ce(SO_4)_2 + Cu_2O + H_2SO_4 = Ce_2(SO_4)_3 + 2CuSO_4 + H_2O,$$

o dată cu oxidarea Cu^+ la Cu^{2+} şi reducerea Ce^{4+} la Ce^{3+}, se spală cu o soluţie n de H_2SO_4 şi excesul de Ce^{4+} se retitrează cu o soluţie de sare Mohr în prezenţa unui indicator redox (feroină, acid difenilaminsulfonic etc.).

Pentru sistemul $Cu^{2+} + e \rightleftharpoons Cu^+$, $E_0 = 0{,}17$ V.

Pentru calculul cantităţii de zahăr reducător este necesar să se calculeze intîi cantitatea de cupru din oxidul cupros rezultat (în miligrame) şi apoi, cu ajutorul tabelelor, să se determine zahărul reducător corespunzător.

1 ml soluţie $Ce^{4+}10^{-1}n$ corespunde la 6,3546 mg Cu.

Scanned with OKEN Scanner

8. **Determinarea tiocianaţilor.** Tiocianaţii sînt oxidaţi de Ce^{4+} la sulfat, după reacţia:

$$SCN^- + 6Ce^{4+} + 4H_2O = SO_4^{2-} + HCN + 6Ce^{3+} + 7H^+.$$

Reacţia este destul de lentă şi abia în mediu acid se poate folosi pentru determinarea tiocianaţilor. În acest scop soluţiei de SCN^- i se adaugă un exces din soluţia de $Ce(SO_4)_2$ şi atîta H_2SO_4 pînă la concentraţia de $6n$, apoi se fierbe 15 minute pînă la îndepărtarea acidului cianhidric. Se răceşte la temperatura camerei, apoi se titrează excesul de Ce^{4+} cu o soluţie de Fe^{2+} (sare Mohr, sau sulfat dublu de fier(II) şi etilendiamoniu), în prezenţă de feroină, pînă la trecerea culorii de la albastru pal la roşu.

Tiocianatul se poate titra şi direct, cu rezultate corecte, dacă soluţia se răceşte la gheaţă pentru a împiedica degajarea bioxidului de sulf şi a hidrogenului sulfurat, care se pot forma în timpul oxidării cu Ce^{4+} [81].

În acest caz, soluţia de SCN^- se acidulează cu HCl pînă la o concentraţie de $3—4n$, apoi se titrează cu $Ce(SO_4)_2$ în prezenţă de ICl (5 ml soluţie $2 \cdot 10^{-2}\,m$), şi cloroform (5 ml), pînă la trecerea culorii solventului de la violet la galben pal. În aceste condiţii se obţin rezultate foarte exacte.

1 ml soluţie $Ce^{4+}10^{-1}n$ corespunde la 0,968 mg SCN^-.

9. **Determinarea cobaltului, zincului şi mercurului** [81]. Pentru determinarea cerimetrică indirectă a Co^{2+} şi Zn^{2+} (multiplicare) se precipită în prealabil cu o soluţie $10^{-1}\,m$ de $K_2[Hg(SCN)_4]$, sub forma $Co[Hg(SCN)_4]$, respectiv $Zn[Hg(SCN)_4]$. Mercurul se precipită cu un amestec de KSCN ($4 \cdot 10^{-1}m$) şi $ZnSO_4$($10^{-1}m$) sub formă de $Zn[Hg(SCN)_4]$. Precipitatele obţinute se lasă 3 ore, apoi se filtrează şi se spală, la început cu o soluţie $10^{-2}\,m$ de $K_2[Hg(SCN)_4]$, apoi cu apă distilată. Se dizolvă pe hîrtia de filtru cu acid clorhidric 3—4 n răcit la gheaţă. În soluţia clorhidrică 3—4 n, se titrează apoi cu $Ce(SO_4)_2$ în prezenţă de ICl (5 ml soluţie $2 \cdot 10^{-2}\,m$) şi cloroform (5 ml), pînă la trecerea culorii solventului de la violet la galben pal. Se obţin rezultate foarte exacte. Stoichiometria reacţiei de titrare este foarte favorabilă, deoarece pentru 1 echivalent Me^{2+} corespund 12 echivalenţi Ce^{4+}, şi anume 1 ml soluţie Ce^{4+} $10^{-1}\,n$ corespunde la 0,2455 mg Co, 0,2724 mg Zn şi 0,8358 mg Hg.

10. **Determinarea uraniului.** Este necesar ca, în prealabil, uraniul să fie redus, ceea ce se realizează trecînd soluţia sulfurică (n) a sării de uranil printr-o coloană cu granule de amalgan de zinc cu 2—3% mercur (fig. 59). Are loc reacţia:

$$UO_2^{2+} + 2e + 4H^+ = U^{4+} + 2H_2O.$$

Reducerea poate să aibă loc pînă la U^{3+} şi de aceea, după spălarea coloanei, prin soluţia obţinută se trece un curent de aer timp de 5 min. Se titrează apoi cu soluţia de Ce^{4+} în prezenţă de feroină. Are loc reacţia:

$$U^{4+} + 2Ce^{4+} + 2H_2O = UO_2^{2+} + 2Ce^{3+} + 4H^+.$$

1 ml soluţie $Ce^{4+}10^{-1}n$ corespunde la 11,9015 mg U.

11. **Determinarea iodurilor.** La adaosul unei soluţii cerice în soluţia clorhidrică a unei ioduri are loc reacţia globală:

$$I^- + Cl^- + 2Ce^{4+} = ICl + 2Ce^{3+}.$$

Această reacţie se petrece în două etape:

$$2I^- + 2Ce^{4+} = I_2 + 2Ce^{3+}$$

şi

$$I_2 + 2Ce^{4+} + 2Cl^- = 2ICl + 2Ce^{3+},$$

astfel încît indicarea sfîrşitului titrării se poate realiza cu cloroform, adică cu punct final extras.

Titrarea se efectuează în soluţie clorhidrică 5—7 *n*, în prezenţă de cloroform (5 ml), în picături, şi agitînd puternic pînă la trecerea culorii solventului de la violet la galben pal.

Titrarea se poate realiza şi în prezenţa feroinei ca indicator, dacă se lucrează în soluţie de H_2SO_4 *n*, şi în prezenţa unei cantităţi suficiente de acetonă (25 ml pentru 75 ml soluţie). La sfîrşitul titrării culoarea trece de la roz la albastru pal [82].

1 ml soluţie Ce^{4+} $10^{-1}n$ corespunde la 6,3452 mg I^-.

12. **Determinarea hidrazinei.** Se realizează în soluţie clorhidrică 5—7*n* şi în prezenţă de ICl (5 ml soluţie $2 \cdot 10^{-2}m$) şi cloroform (5 ml). Se titrează cu soluţie de $Ce(SO_4)_2$ pînă la trecerea culorii solventului de la violet la galben pal. Aproape de punctul de echivalenţă se titrează în picături şi se agită puternic. Pentru calculul cantităţii de hidrazină se consideră reacţia:

$$N_2H_4 + 4Ce^{4+} = N_2 + 4Ce^{3+} + 4H^+.$$

1 ml soluţie Ce^{4+} $10^{-1}n$ corespunde la 0,8011 mg N_2H_4.

13. **Determinarea hidrochinonei.** Hidrochinona este oxidată la chinonă de sarea cerică, după reacţia:

$$C_6H_4(OH)_2 + 2Ce^{4+} = C_6H_4O_2 + 2Ce^{3+} + 2H^+.$$

Viteza acestei reacţii este destul de mare şi se poate folosi pentru titrarea directă în prezenţa unui indicator redox. Se lucrează în modul următor: soluţiei de hidrochinonă i se adaugă 25 ml H_2SO_4 4 *n*, apoi se diluează cu apă la 100 ml. Se titrează apoi în prezenţă de feroină (2 picături soluţie $2,5 \cdot 10^{-2}$ *m*) sau de roşu de metil (2 picături soluţie apoasă 0,2%), sau de acid Cu-ftalocianintetrasulfonic (2 picături soluţie apoasă, 0,1%). În cazul roşului de metil culoarea trece de la roşu la galben pal, în cazul feroinei, de la roşu la galben-deschis (culoarea chinonei), iar în cazul Cu-ftalocianinei de la albastru-verzui la galben-deschis [83].

1 ml soluţie Ce^{4+} $10^{-1}n$ corespunde la 5,5057 mg hidrochinonă.

Scanned with OKEN Scanner

G. SOLUŢIA DE BROMAT ŞI BROMURĂ

Sînt multe substanţe care reacţionează, practic cantitativ, cu bromul elementar şi de aceea pentru determinarea acestora ar urma să se utilizeze o soluţie de brom.

Deoarece soluţiile de brom îşi modifică titrul, bromul fiind destul de volatil, chiar în soluţiile de KBr sau de HCl (se formează în aceste cazuri $K[Br_3]$ şi $H[Br_2Cl]$) se lucrează mult mai uşor cu o soluţie de bromat şi bromură (Koppeschaar, 1876), care în mediu acid eliberează brom după următoarea reacţie:

$$KBrO_3 + 5KBr + 6HCl = 3Br_2 + 6KCl + 3H_2O$$

Soluţia de bromat şi bromură conţine un exces de bromură faţă de bromat (după reacţia de mai sus) şi are titrul stabilit în bromat.

a. Prepararea şi stabilirea titrului soluţiei de bromat şi bromură

Pentru prepararea unei soluţii de bromat şi bromură de titru cunoscut se poate întrebuinţa bromat de potasiu, substanţă etalon, din care, pentru o soluţie $10^{-1}n$, se cîntăresc 2,7835 g şi 35 g KBr într-un balon cotat, se aduce cu apă la semn, după prealabila dizolvare.

Stabilirea titrului soluţiei de bromat şi bromură se face cu ajutorul trioxidului de arsen, ca pentru bromat, sau cu sulfat de hidrazină, ca la stabilirea titrului soluţiei de sulfat de hidrazină cu bromat de potasiu (p. 430).

b. Determinări cu ajutorul soluţiei de bromat şi bromură

În titrimetria cu ajutorul soluţiei de bromat şi bromură se poate proceda în două moduri:

— direct, fie în prezenţă de iodură-amidon, cînd excesul de bromat eliberează iod din iodură şi colorează în albastru amidonul, fie în prezenţă de indicator redox ireversibil, de exemplu metiloranj, sau

— cu exces din soluţia de bromat şi bromură, iar excesul de bromat se determină iodometric după prealabila adăugare de KI. Excesul de bromat şi bromură dă reacţia:

$$KBrO_3 + 5KBr + 6HCl = 3Br_2 + 6KCl + 3H_2O$$

$$3Br_2 + 6KI = 3I_2 + 6KBr.$$

1. **Determinarea glicerinei** [84]. Glicerina este oxidată de bromul elementar după reacţia:

$$CH_2OH—CHOH—CH_2OH + Br_2 = CH_2OH—CO—CH_2OH + 2HBr.$$

Soluţiei de glicerină (2—4 mg) neutralizată la metiloranj şi adusă într-un flacon cu dop şlefuit i se adaugă un exces din soluţia de $KBrO_3 + KBr$, apoi se acidulează cu H_2SO_4 *n*. După 15 min. se adaugă 10 ml KI 10% şi se titrează iodul rezultat cu tiosulfat.

1 ml soluţie $10^{-1}n$ corespunde la 4,6049 mg glicerină.

2. **Determinarea fenolului** [85]. Ca bromul elementar fenolul trece, în urma unei reacţii de substituţie, în tribromfenol greu solubil:

$$C_6H_5OH + 3Br_2 = C_6H_2Br_3OH + 3HBr.$$

Pentru determinarea fenolului se procedează în modul următor: într-un flacon cu dop şlefuit se introduce soluţia de fenol, se adaugă un exces din soluţia de bromat şi bromură şi apoi se acidulează cu H_2SO_4. Pentru 0,03 g fenol (25 ml soluţie $10^{-2}m$) se adaugă 26 ml soluţie 10^{-1} *n* de $KBrO_3$ şi 5—10 ml soluţie 4*n* de HCl sau H_2SO_4. Se lasă 10 min, apoi se adaugă 1 g KI şi, cu tiosulfat, se titrează iodul rezultat prin oxidarea iodurii cu excesul de bromat, respectiv cu bromul elementar.

1 ml soluţie 10^{-1} *n* corespunde la 1,5686 mg fenol.

3. **Determinarea altor substanţe organice.** În mod cu totul analog determinării fenolului cu ajutorul soluţiei de bromat şi bromură, se pot determina multe alte substanţe organice din seria fenolilor şi altele.

În tabela 95 sînt trecute o serie de substanţe organice care se pot determina pe această cale [86].

Tabela 95

Substanţe organice care se pot determina cu ajutorul soluţiei de bromat şi bromură [86]

Substanţa	Dizolvantul	Durata de bromurare, în min.	Consumul de brom	Substanţa	Dizolvantul	Durata de bromurare, în min.	Consumul de brom
p-Clorfenol	NaOH	30	$2Br_2$	Acid acetilsalicilic	NaOH	30	$3Br_2$
o-Nitrofenol	NaOH	30	$2Br_2$	*m*-Crezol	NaOH	1	$3Br_2$
m-Nitrofenol	NaOH	5—30	$3Br_2$	Timol	NaOH	15—20	$2Br_2$
p-Nitrofenol	NaOH	5—30	$2Br_2$	Anilina	HCl	5—10	$3Br_2$
Acid salicilic	NaOH	30	$3Br_2$	Acid-*m*-aminobenzoic	NaOH	10—15	$3Br_2$
Salicilat de metil	NaOH	30	$3Br_2$	*m*-Toluidina	HCl.	5—10	$3Br_2$

Bromurarea anilinei, *m*-toluidinei şi acidului *m*-aminobenzoic trebuie să aibă loc sub 15°C, pentru că în caz contrar, reacţia de substituţie este însoţită şi de una de oxidare.

4. **Determinarea anilinei.** În soluţie clorhidrică anilina se poate determina prin titrare directă, sub 15°C, cu soluţia de bromat şi bromură în prezenţă de indigocarmin, ca indicator. Are loc următoarea reacţie:

$$C_6H_5NH_2 + 3Br_2 = C_6H_2Br_3NH_2 + 3HBr.$$

1 ml soluţie $10^{-1}n$ corespunde la 1,5522 mg anilină.

5. **Determinarea *o*-oxichinoleinei** (oxina) [87]. În soluţie clorhidrică *o*-oxichinoleina trece cantitativ cu bromul elementar în 5,7-dibrom-*o*-oxichinoleină. Are loc următoarea reacţie:

$$C_9H_7ON + 2Br_2 = C_9H_5Br_2ON + 2HBr.$$

Titrarea cu soluţia de bromat şi bromură se poate efectua şi direct în prezenţă de iodură-amidon sau alţi indicatori (metiloranj, roşu de metil sau indigocarmin), precum şi adăugînd un exces de soluţie, urmînd ca apoi să se retitreze excesul de bromat (bromul) pe cale iodometrică.

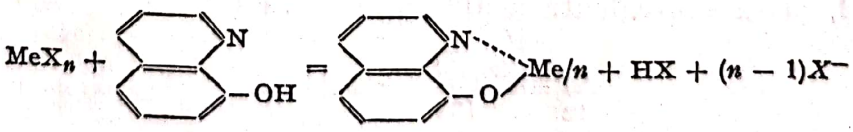
Deoarece o moleculă de oxină consumă 4 echivalenţi de brom,

1 ml soluţie $10^{-1}n$ corespunde la 3,6291 mg oxină.

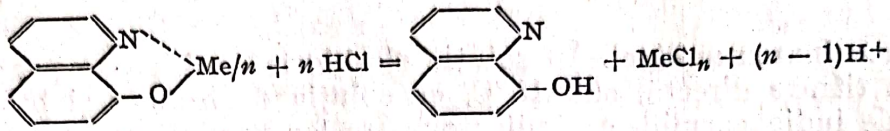
Este de notat că la adaosul de KI (pentru determinarea excesului de bromat) apare un precipitat brun, care este un produs de adiţie al iodului la dibromderivatul oxinei, însă care, pe măsură ce se adaugă tiosulfat, dispare rămînînd numai iodul elementar care, cu amidonul, formează clatratul de culoare albastră.

Titrarea excesului de bromat trebuie să aibă loc cel mult la 10 min după adaosul acestuia, în caz contrar avînd loc şi o reacţie de oxidare a dibromderivatului oxinei.

6. **Determinarea unor metale prin titrarea oxinei corespunzătoare oxinatului metalului** (multiplicare). Oxina formează complecşi interni, greu solubili, cu mulţi cationi. Reacţia este sensibilă şi prezintă importanţă în special pentru determinarea metalelor uşoare, aluminiu, magneziu şi calciu. Schematic, reacţia oxinei cu sărurile unor cationi poate fi reprezentată în modul următor:



În această reacţie oxina funcţionează ca un acid ($K_a = 3{,}1 \cdot 10^{-10}$). Oxinaţii diferitelor metale sînt solubili în HCl după reacţia:



Oxina este destul de greu solubilă în apă: în acizi este uşor solubilă formînd săruri de chinoliniu, funcţionînd şi ca o bază ($K_b = 6{,}2 \cdot 10^{-10}$)

7. **Determinarea aluminiului.** În soluţia sării de aluminiu, adusă la pH ≈ 3 şi acidulată cu 3—5 ml acid acetic 4 n, se adaugă, agitîndu-se puternic, un exces dintr-o soluţie de oxină 3%, preparată în modul următor: se dizolvă 3 g oxină în 3 ml acid acetic glacial şi apoi se diluează cu 100 ml apă caldă; se picură amoniac pînă începe precipitarea, după care se filtrează.

Se obţine astfel o soluţie de oxină cu minimum de acid în exces. Cantitatea de oxină trebuie să fie de 20 ori mai mare decît cantitatea de aluminiu aflată în volumul de soluţie analizată.

Pentru a nu scădea pH-ul soluţiei din cauza formării acidului HX, o dată cu reacţia de precipitare, în soluţia de aluminiu se adaugă 1—3 g acetat de sodiu cu scopul de a tampona soluţia.

După adaosul soluţiei de oxină în exces (se recunoaşte prin colorarea în galben a soluţiei), se aduce la fierbere iar după răcire precipitatul de oxinat de aluminiu se filtrează printr-un creuzet de sticlă sau porţelan şi se spală cu puţină apă caldă, apoi cu apă rece, pînă cînd soluţia care trece devine incoloră. Precipitatul se dizolvă pe filtru (creuzet) cu o soluţie alcoolică de HCl (sau cu HCl 10—15%) amestecînd cu o baghetă de sticlă pentru a ajuta dizolvarea. Se filtrează la trompă şi se spală creuzetul cu apă fierbinte. În soluţia rezultată se mai adaugă HCl (dacă este necesar), astfel încît să aibă o concentraţie de 7% în HCl (2 n) şi se titrează cu soluţia de bromat şi bromură. Dacă se foloseşte ca indicator indigocarminul, metiloranjul sau roşu de metil, spre sfîrşitul titrării se adaugă din nou indicator.

Se poate titra şi cu exces de bromat, care se retitrează iodometric.

Prezenţa altor metale care precipită cu oxina în aceste condiţii, împiedică evident dozarea aluminiului. În condiţiile de lucru descrise (pH-ul soluţiei 4—7), prezenţa magneziului şi calciului nu împiedică dozarea (precipitarea) aluminiului.

1 ml soluţie $10^{-1}n$ corespunde la 2,248 mg Al.

Deoarece în molecula oxinatului de aluminiu participă trei molecule de oxină, care la rîndul lor consumă 4 echivalenţi de brom fiecare, deci 12 în total, masa echivalentă a aluminiului va fi:

$$\frac{\text{Al}}{12} = \frac{26{,}9815}{12} = 2{,}248 \text{ g.}$$

Scanned with OKEN Scanner

8. **Determinarea magneziului.** Deoarece oxinatul de magneziu este cu mult mai uşor solubil în acizi, decît cel de aluminiu, precipitarea cu oxină a magneziului se va face în mediu slab alcalin. În soluţia sării de magneziu (50—100 ml) se adaugă 1—2 ml soluţie 2 *n* de NH_4Cl şi 0,5—1 ml soluţie 10% (6 *n*) de amoniac şi se aduce la fierbere. Se adaugă soluţia de oxină în exces şi după 5 min se filtrează printr-un creuzet de sticlă sau porţelan. Se spală cu o soluţie de amoniac 0,5%. Mai departe, se lucrează exact ca şi în cazul determinării aluminiului.

1 ml soluţia $10^{-1}n$ corespunde la 0,3038 mg Mg.

H. IODOMETRIA

Iodul elementar este un oxidant destul de blînd şi acţionează după reacţia:

$$I_2 + 2e \rightleftharpoons 2I^-$$

$E_0 = 0{,}54$ V (la pH = 0—7). În soluţii de iodură, în care se află anionul I_3^- reacţia redox este:

$$I_3^- + 2e \rightleftharpoons 3I^-$$

$$E_0 = 0{,}54 \text{ V (la } p\text{H} = 0\text{—}7).$$

Pentru indicarea sfîrşitului titrării, în determinările iodometrice se pot folosi o serie de dizolvanţi ai iodului nemiscibili cu apa, ca tetraclorura de carbon, cloroformul, eterul de petrol şi benzenul. Cu excesul de iod aceşti „indicatori" se colorează în violet, iar la titrarea iodului cu tiosulfat culoarea violetă va dispărea la sfîrşitul titrării. Este o indicare cu punct final extras şi se poate folosi la titrarea directă cu iod a reducătorilor aflaţi în soluţii colorate.

Sfîrşitul reacţiei la titrarea cu soluţia de iod se sesizează şi cu ajutorul amidonului, care cu iodul, formează un compus de incluziune (clatrat) de tip canal, intens colorat în albastru [5,6]. Pentru apariţia colorafiei este necesar ca în molecula amilozei să existe cel puţin 18 unităţi de glucoză. De la 72 unităţi de glucoză, intensitatea colorafiei (extincţia soluţiei) creşte puţin pînă la 400 unităţi, cînd culoarea corespunde amilozei naturale [89].

Reacţia este foarte sensibilă avînd limita de diluţie $1:2 \cdot 10^5$, putîndu-se identifica deci 5 mg iod într-un litru de soluţie. Sensibilitatea reacţiei este de două ori mai mare (1,5 mg iod la un litru) în soluţie de HCl sau H_2SO_4 şi scade o dată cu creşterea temperaturii. Alcoolul metilic şi etilic scad sensibilitatea acestei reacţii şi, de exemplu, în soluţie de alcool metilic 50% reacţia nu mai are loc.

Din cauza marii sensibilităţi a reacţiei dintre iod şi amidon, titrarea iodometrică este foarte exactă şi abia pentru soluţii foarte diluate de iod ($10^{-3}n$), eroarea ajunge ajunge pînă la +1% în titrarea directă cu iod şi la —1% la titrarea iodului cu tiosulfat.

Scanned with OKEN Scanner

Ca indicator se mai foloseşte şi α-naftoflavona (soluţie alcooloică 0,2%) [7], care cu iodul formează un compus colorat, de asemenea, în albastru. Reacţia este puţin mai sensibilă decît cu amidonul şi de aceea se foloseşte mai ales la titrarea cu soluţii foarte diluate de iod ($10^{-3}n$). Acest indicator se poate folosi şi la titrarea iodometrică în soluţii colorate şi la lumina ultravioletă cînd, cu excesul de iod, fluorescenţa albastră a indicatorului dispare.

Rodamina B se foloseşte în lumina ultravioletă, deoarece cu excesul de iod fluorescenţa roşie a acestui indicator dispare (reversibil) şi alţi coloranţi care conţin grupări quaternare de amoniu ca verdele malachit, verdele de metil, crsital-violetul, violetul de metil, etc., pot fi folosite ca indicatori iodometrici [90].

Un alt indicator folosit în titrările iodometice este albastrul-variamin (p. 575 [91]. La pH = 2—7 indicatorul este oxidat de iod şi funcţionează reversibil atît la titrarea cu iod cît şi la titrarea iodului cu tiosulfat. Este folosit de aceea la pH = 4—5 în soluţie tamponată cu acetat. Sensibilitatea nu este mai scăzută decît a amidonului.

a. Prepararea şi stabilirea titrului soluţiei de iod

Deoarece iodul este greu solubil în apă şi din cauză că o asemenea soluţie nu este stabilă, se dizolvă iodul într-o soluţie de KI sau NaI. Cantitatea de KI sau NaI este cel puţin de două ori mai mare decît cea de iod. Are loc reacţia endotermă:

$$I_2 + KI \rightleftharpoons K[I_3].$$

Complexul $K[I_3]$ este relativ instabil.

Pentru prepararea unei soluţii de iod cu titru cunoscut se poate pleca de la iod pur, obţinut prin sublimarea repetată a iodului brut (2—4 sublimări sînt suficiente).

În acest scop se introduce iodul într-un pahar uscat, care se acoperă cu o sticlă de ceas mai adîncă şi în care se găseşte apă. Se încălzeşte uşor pe sită, iodul sublimează şi se depune pe sticla de ceas sub formă de cristale violete. Operaţia se repetă (2—3 ori) cu fiecare cantitate de iod care trebuie sublimată.

În lipsă de iod, se poate pleca şi de la KI, care se amestecă cu bicromat de potasiu pulverizat şi se sublimează iodul elementar rezultat în modul obişnuit (amestecul de iodură de potasiu şi bicromat se aduce în pahar şi se încălzeşte pe sită).

Se cîntăreşte într-un tubuşor de cîntărire cu dop şlefuit cantitatea dorită de iod (12,6904 g pentru 1 litru soluţie 10^{-1} n) şi se aduce într-un balon cotat care conţine o cantitate dublă de KI (deci 26 g în acest caz). Se agită mai mult timp şi apoi se aduce cu apă la semn.

Pentru stabilirea titrului unei soluţii de iod se folosesc de obicei următoarele două metode.

Cu trioxid de arsen. Masa echivalentă 49,460 g.

Reacția de oxidare a trioxidului de arsen cu iod se poate scrie în modul următor:

$$As_2O_3 + 2I_2 + 2H_2O \rightleftharpoons As_2O_5 + 4HI$$

respectiv:

$$H_3AsO_3 + I_2 + H_2O \rightleftharpoons H_3AsO_4 + 2HI.$$

Poziția echilibrului în această reacție este determinată în mare măsură de pH. Între pH = 4—9 [92], reacția este practic totală și se va lucra deci în mediu slab alcalin.

În mediu mai alcalin (pH > 9) are loc o dismutație a iodului:

$$I_2 + 2NaOH \rightleftharpoons NaI + NaIO + H_2O$$

deci un consum mai mare de iod și de aceea nu se lucrează în soluție mai alcalină.

Pentru sistemul redox: $H_3AsO_4 + 2e + 2H^+ \rightleftharpoons HAsO_2 + 2H_2O$, $E_0 = 0{,}70$ V la pH = 4 și $E_0 = 0{,}38$ V la pH = 10.

Se procedează în modul următor: 0,1 — 0,2 g As_2O_3 se dizolvă în flaconul în care se va titra în cît mai puțină soluție de Na_2CO_3, se adaugă apoi numai atît HCl sau H_2SO_4 pînă cînd excesul de Na_2CO_3 este practic neutralizat, după care se adaugă 1—2 g $NaHCO_3$ și se titrează cu soluția de iod în prezența amidonului (5 ml) pînă la albastru persisent.

Titrul soluției de iod va fi:

$$T = \frac{a \cdot 126{,}9044}{n \cdot 49{,}460},$$

în care:

a reprezintă grame As_2O_3 cîntărit;
n — mililitri soluție iod.

Cu sulfat de hidrazină, în condițiile descrise la stabilirea titrului soluției de sulfat de hidrazină cu iod (p. 430).

Titrimetria iodometrică se împarte în două subcapitole: unul care studiază metodele de dozare a reducătorilor prin oxidarea lor cu soluția de iod și altul care studiază metodele prin care, un oxidant eliberează iod din iodură de potasiu și care, apoi, se titrează cu tiosulfat.

În cele ce urmează se vor expune unele din aceste metode.

b. Determinarea iodometrică a reducătorilor

Reacția generală care are loc în toate aceste determinări se poate scrie în modul următor:

$$A^{m+} + nI_2 = A^{(m+2n)+} + 2nI^-.$$

Titrarea se face în prezenţa amidonului, astfel încît, cu excesul soluţiei de iod, apare o coloraţie albastră. Se pot folosi şi alţi indicatori, după condiţiile de lucru.

Titrarea directă cu iod se poate executa şi invers, adică soluţiei de iod i se adaugă soluţia de reducător. Spre sfîrşitul titrării (la decolorarea parţială a iodului) se adaugă 5 ml soluţie de amidon şi se continuă titrarea pînă la decolorare.

O altă variantă a determinărilor din această categorie este aceea în care soluţiei de reducător i se adaugă un exces din soluţia de iod, care apoi se retitrează cu soluţia de tiosulfat de sodiu.

Titrarea excesului de iod cu soluţia de tiosulfat se face pînă la decolorare în condiţiile descrise la p. 411.

1. **Determinarea arseniţilor** cu soluţia de iod se execută întocmai după descrierea de la stabilirea titrului soluţiei de iod cu ajutorul trioxidului de arsen (p. 403). Se titrează deci în soluţie de bicarbonat, în prezenţa amidonului, pînă la albastru persistent. Are loc reacţia:

$$NaH_2AsO_3 + I_2 + H_2O \rightleftharpoons NaH_2AsO_4 + 2HI.$$

Bicarbonatul în exces are rolul de a menţine pH-ul soluţiei aproape constant, prin neutralizarea acidului iodhidric rezultat din reacţie, fără să scadă sub 8, şi astfel echilibrul în această reacţie să fie practic total deplasat spre dreapta.

1 ml soluţie de iod $10^{-1}n$ corespunde la 3,7461 mg As.

2. **Determinarea hidrogenului sulfurat.** Hidrogenul sulfurat este oxidat de către iod după reacţia:

$$H_2S + I_2 = S + 2HI.$$

Titrarea directă a soluţiei de hidrogen sulfurat duce la rezultate prea mici, din cauza pierderilor de gaz datorite agitării, precum şi datorită oxidării parţiale de către oxigenul atmosferic (reacţie indusă):

$$2H_2S + O_2 = 2S + 2H_2O.$$

Numai soluţii foarte diluate de hidrogen sulfurat se titrează exact, direct cu iod.

Determinarea prin metoda adăugării unui exces de iod din soluţia titrată şi retitrarea acestuia nu duce la rezultate exacte, din aceleaşi motive, precum şi din cauza includerii de iod în sulful elementar care rezultă din reacţie.

Titrarea exactă, chiar a soluţiilor mai concentrate de hidrogen sulfurat se face în modul următor: unui volum din soluţia titrată de iod i se adaugă (cu pipeta sau biureta) un volum din soluţia de H_2S, astfel încît iodul să fie în exces şi se titrează acest exces cu tiosulfat. În acest mod sulful elementar rezultat nu include iodul [93].

1 ml soluţie de iod $10^{-1}n$ corespunde la 1,704 mg H_2S.

Scanned with OKEN Scanner

3. **Determinarea sulfurilor solubile în apă.** Pentru determinarea sulfurilor se procedează ca şi pentru determinarea hidrogenului sulfurat, cu singura deosebire că soluţia de iod se acidulează în prealabil cu HCl pînă la $10^{-1}n$, în scopul neutralizării bazei rezultate din hidroliza sulfurii şi care altfel ar cauza dismutaţia iodului, respectiv formarea de hipoiodit şi iodat, care ar oxida tiosulfatul în sulfat.

1 ml soluţie de iod $10^{-1}n$ corespunde la 1,6032 mg S^{2-}.

Soluţiile diluate de sulfuri se pot titra direct cu iod după o prealabilă acidulare cu acid acetic.

Pentru analiza sulfurii de sodiu se poate proceda şi în modul următor: se ia un anumit volum din soluţia titrată de iod (neacidulată), se acidulează cu acid acetic 10% şi apoi se adaugă soluţia de sulfură, astfel ca iodul să rămînă în exces. După o şedere de 5 min la întuneric, se titrează excesul de iod cu tiosulfat.

4. **Determinarea hidrogenului sulfurat din gaze.** Se trece un anumit volum din gazul de analizat printr-o soluţie de acetat de cadmiu 1%. Se filtrează, se spală şi hîrtia cu precipitatul de sulfură de cadmiu se aduce într-un flacon; se adaugă un exces din soluţia de iod, se acidulează cu HCl 1 : 1 (pînă la concentraţie n) şi se titrează excesul de iod cu tiosulfat.

În acest mod se poate doza şi hidrogenul sulfurat din soluţii foarte diluate. Unui anumit volum din această soluţie (2—3 l), i se adaugă o soluţie de acetat de cadmiu, se agită, se lasă în repaus 3—4 ore, se filtrează, iar sulfura de cadmiu obţinută se determină iodometric în modul cunoscut.

Sulfurile solubile în apă se pot determina, de asemenea, după această metodă (precipitarea sulfurii ca sulfură de cadmiu etc.).

5. **Determinarea cadmiului, zincului şi mercurului.** Prin soluţia slab amonicală a sării de cadmiu sau de zinc se trece un curent de H_2S pînă la precipitarea completă. Se ţine la fierbere timp de 40 min pentru îndepărtarea hidrogenului sulfurat în exces. După răcire, se adaugă un exces din soluţia titrată de iod, se acidulează şi după cîteva minute se titrează cu tiosulfat.

1 ml soluţie de iod $10^{-1}n$ corespunde la 3,2687 mg Zn şi la 5,62 mg Cd.

Pentru determinarea mercurului din sărurile mercurice se tratează soluţia apoasă neutră a sării mercurice cu H_2S. Sulfura obţinută se aduce într-un flacon, se adaugă soluţie de iod în exces, se acidulează cu HCl şi se mai adaugă 3—4 ml sulfură de carbon, după care se titrează excesul de iod cu tiosulfat, agitîndu-se puternic. Au loc următoarele reacţii:

$$HgS + I_2 = HgI_2 + S$$

şi cu iodura conţinută în soluţia de iod:

$$HgI_2 + 2KI = K_2[HgI_4].$$

Sulfura de carbon se adaugă pentru a dizolva sulful elementar care apare şi care altfel ar îngloba o parte din sulfura mercurică.

1 ml soluţie de iod $10^{-1}n$ corespunde la 10,0295 mg Hg.

Scanned with OKEN Scanner

6. **Determinarea acidului sulfuros şi a sulfiţilor.** Acidul sulfuros şi sulfiţi sînt oxidaţi de iod după reacţia:

$$SO_3^{2-} + I_2 + H_2O = SO_4^{2-} + 2HI$$

(pentru sistemul $SO_3^{2-} + H_2O - 2e = SO_4^{2-} + 2H^+$, $E_0 = 0{,}35$ V). Această reacţie induce puternic reacţia de oxidare [94]:

$$2SO_3^{2-} + O_2 = 2SO_4^{2-}$$

şi de aceea titrarea directă cu iod se execută numai în prezenţa stabilizatorilor ca, de exemplu manită 5%, alcool etilic pînă la 5% şi zaharoză pînă la 5%, în soluţia acidului sulfuros sau a sulfitului. În aceste condiţii se titrează direct acidul sulfuros şi sulfitul acid, iar sulfitul neutru după prealabila neutralizare în prezenţa roşului de metil ($pH \approx 5$). Chiar în aceste condiţii, adică în prezenţa stabilizatorilor, titrarea nu este suficient de exactă şi de aceea se lucrează în modul următor: soluţia de sulfit se adaugă în soluţia de iod (care va fi acidulată în cazul sulfiţilor neutri, puternic hidrolizaţi alcalin), fie pînă la consumul integral de iod (deci spre sfîrşitul titrării se adaugă amidon), fie că se adaugă atît încît să rămînă în exces, care apoi se va retitra cu tiosulfat [93].

1 ml soluţie de iod $10^{-1}n$ corespunde la 4,0031 mg SO_3^{2-} şi la 3,2031 mg SO_2.

7. **Determinarea tiosulfaţilor.** Pentru determinarea tiosulfaţilor, soluţiile acestora cu un $pH = 5—9$ se titrează direct cu soluţia de iod în prezenţa amidonului pînă la albastru presistent, sau soluţia de iod cu un pH pînă la 7,6 se titrează cu tiosulfat pînă la decolorarea parţială, apoi se adaugă soluţia de amidon şi se continuă titrarea pînă la dispariţia culorii albastre.

1 ml soluţie de iod $10^{-1}n$ corespunde la 15,8106 mg $Na_2S_2O_3$.

8. **Determinarea sulfurii şi sulfitului în amestec** [95]. Pe o probă se determină iodometric sulfura totală, după precipitare cu o soluţie de sare de zinc.

Sulfura rezultată se spală bine cu o soluţie alcoolică 5% pentru a împiedica oxidarea sulfitului. Este mai potrivit ca precipitarea sulfurii să se facă cu o suspensie de carbonat de zinc proaspăt preparată, căci în acest caz sulfura obţinută are o putere de adsorbţie redusă pentru sulfit şi filtrează mult mai uşor. Se adaugă apoi filtratului 5% glicerină sau 5% alcool pentru a împiedica oxidarea sulfitului de către oxigenul atmosferic şi se titrează cu iod.

Pe o altă probă se determină iodometric sulfura şi sulfitul care se adaugă în soluţia acidă de iod, astfel încît iodul să rămînă în exces. Excesul de iod se va retitra apoi cu tiosulfat. Din cantitatea totală de iod se va scădea aceea corespunzătoare sulfurii şi se va obţine astfel cantitatea de iod corespunzătoare sulfitului.

Precipitatul de ZnS, obţinut prin precipitarea cu o sare solubilă de zinc, coprecipită cantităţi apreciabile de sulfit şi de aceea analiza este însoţită de erori apreciabile. În scopul împiedicării coprecipitării sulfitului, precipitarea sulfurii se face cu o suspensie proaspăt obţinută de carbonat de zinc. Suspensia de carbonat de zinc se obţine prin amestecarea de volume egale dintr-o soluţie ce conţine 10 g Na_2CO_3 la 100 ml cu o soluţie ce conţine 20 g $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ la 100 ml.

9. **Determinarea sulfitului şi tiosulfatului în amestec** [95]. Pe o probă se determină iodometric sulfitul şi tiosulfatul, adăugînd unui anumit volum din soluţia acidă de iod, un volum din soluţia de analizat, după care excesul de iod se titrează cu tiosulfat.

Pe o altă probă se determină numai tiosulfatul după trecerea sulfitului în formaldehidsulfit, care nu reduce iodul. În acest scop, soluţiei neutralizate pînă la roz (fenolftaleină), i se adaugă 5 ml soluţie 35—45% aldehidă formică. Are loc următoarea reacţie:

$$SO_3^{=} + CH_2O + H_2O = CH_2O \cdot HSO_3^{-} + OH^{-},$$

deci soluţia devine mai alcalină şi de aceea culoarea soluţiei se intensifică. Se decolorează cu acid acetic şi se adaugă încă 20 ml acid acetic 10%, după care se titrează repede cu soluţia de iod în prezenţa amidonului pînă la albastru persistent 5 min. Din consumul de iod se calculează cantitatea de tiosulfat din proba de analizat şi care, scăzut din cantitatea totală de iod, dă consumul de iod corespunzător sulfitului.

10. **Determinarea sulfurii, sulfitului şi tiosulfatului în amestec** [95]. Pe o probă a soluţiei se determină sulfura prin precipitare cu o suspensie de carbonat de zinc proaspăt precipitat.

Se filtrează şi, după spălarea sulfurii cu alcool 5%, aceasta se determină iodometric. În filtrat se determină tiosulfatul după înlăturarea sulfitului cu aldehidă formică. Pe o altă probă de determină consumul de iod total (soluţia de analizat se adaugă în soluţia acidă de iod, care trebuie să fie în exces). Din acest consum total de iod se scade cantitatea de iod corespunzătoare sulfurii şi tiosulfatului şi astfel rezultă cantitatea de iod corespunzătoare sulfitului din proba analizată.

11. **Determinarea hidrosulfitului** (ditionitului). Hidrosulfiţii sînt oxidaţi de iod după reacţia:

$$Na_2S_2O_4 + 3I_2 + 4H_2O = Na_2SO_4 + H_2SO_4 + 6HI.$$

Pentru sistemul:

$$S_2O_4^{=} + 2H_2O - 2e \rightleftharpoons 2HSO_3^{-} + 2H^{+}$$

$$E = -0{,}01 + 0{,}029 \lg \frac{[HSO_3^{-}]^2[H^{+}]^2}{[S_2O_4^{=}]}.$$

Rezultă deci în prima fază sulfit care este oxidat mai departe în sulfat.

Scanned with OKEN Scanner

Din cauza potenţialului redox scăzut al hidrosulfitului, acesta se oxidează uşor în sulfit şi de aceea, de obicei, este impurificat cu sulfit, astfel încît o titrare directă cu iod nu este concludentă.

Pentru determinarea hidrosulfitului se procedează în modul următor: se oxidează în mediu alcalin, în prealabil, cu ionul Hg^{2+}, iar mercurul rezultat se titrează iodometric. Combinaţia mercurică se foloseşte sub formă de tetraiodomercuriat. Are loc următoarea racţie:

$$K_2[HgI_4] + Na_2S_2O_4 + 4NaOH = Hg + 2NaI + 2KI + \\ + 2Na_2SO_3 + 2H_2O.$$

Se prepară în prealabil soluţia de tetraiodomercuriat prin adaosul unei soluţii de KI (10 g) la o soluţie 5% de $HgCl_2$ (50 ml) pînă la dizolvarea completă. Se adaugă acestei soluţii 20 ml NaOH $2n$ şi apoi soluţia de hidrosulfit, agitîndu-se totodată. După 2—3 min se filtrează printr-un strat de azbest, se spală şi apoi se adaugă pe pîlnie soluţia de iod, care după 2—3 min se pune la trompă, se spală bine cu apă şi apoi în soluţia astfel obţinută se retitrează cu tiosulfat excesul de iod [96].

1 ml soluţie de iod $10^{-1}n$ corespunde la 8,7053 mg $Na_2S_2O_4$.

12. Determinarea acidului cianhidric şi a cianurilor. În soluţie apoasă cianurile sînt oxidate de iod după reacţia:

$$CN^- + I_2 \rightleftharpoons ICN + I^-$$

sau pentru acidul cianhidric:

$$HCN + I_2 \rightleftharpoons ICN + H^+ + I^-.$$

Pentru sistemul $CN^- - 2e \rightleftharpoons CN^+$, $E_0 = 0{,}67$ V la pH $= 0$ şi $E_0 = 0{,}02$ V la pH $= 8$, aşadar echilibrul în reacţia redox cu iodul va fi cu atît mai mult deplasat spre dreapta, cu cît soluţia va fi mai alcalină. Se lucrează în modul următor: soluţia de cianură se titrează direct, după aducerea la pH $\approx$ $\approx$ 10, cu soluţia de iod în prezenţa tetraclorurii de carbon sau a cloroformului. Soluţia de HCN se neutralizează în prealabil cu $NaHCO_3$ şi Na_2CO_3 (pînă la pH$\approx$10), după care se titrează direct cu iod în prezenţa cloroformului, tetraclorurii de carbon, benzenului etc. pînă la colorarea „indicatorului" (titrare cu punct final extras) [97].

Nu se foloseşte ca indicator amidonul [98], deoarece spre sfîrşitul titrării, cînd concentraţia în CN^- este redusă, iodul adăugat va fi tot mai greu redus de cianură (viteza de reacţia mai mică) din cauza puternicei sale aflinităţi pentru amidon şi de aceea titrarea în aceste condiţii va fi greoaie şi cu erori.

1 ml soluţie de iod $10^{-1}n$ corespunde la 1,3009 mg CN^-.

13. Determinarea tiocianaţilor [99]. Tiocianaţii sînt oxidaţi de iod după reacţia:

$$SCN^- + 4I_2 + 4H_2O = SO_4^{2-} + 7I^- + ICN + 8H^+.$$

Chiar în mediu slab alcalin viteza reacţei este prea mică pentru a se putea efectua o titrare directă. De aceea soluţiei de analizat i se adaugă un exces din soluţia de I_2 şi o soluţie de borat de amoniu (5—10 ml soluţie, care rezultă prin dizolvarea a 20 g borax şi 170 ml amoniac 10% în 830 ml apă). După 1—2 min se acidulează cu H_2SO_4 sau HCl pînă la concentraţia 10^{-1} *n*. În aceste condiţii are loc reacţia:

$$ICN + I^- + H^+ = I_2 + HCN,$$

încît în ansamblu pentru calcul se consideră reacţia:

$$SCN^- + 3I_2 + 4H_2O = SO_4^{2-} + 6I^- + HCN + 7H^+.$$

În continuare, excesul de iod se titrează cu tiosulfat.

14. **Determinarea cadmiului şi zincului (multiplicare)** se poate efectua după prealabila lor precipitare sub formă de $Cd[Cr(SCN)_4(NH_3)_2]_2$, respectiv $[Zn(NH_3)_4][Cr(SCN)_4(NH_3)_2]_2$, aşa cum s-a descris la p. 356.

În soluţia obţinută după dizolvarea precipitatului se determină iodometric SCN^- în modul descris mai sus. La 1 echivalent de M^{2+} corespund 4.6 = 24 echivalenţi de iod.

15. **Determinarea hidrazinei.** Hidrazina este oxidată de iod după reacţia:

$$N_2H_4 + 2I_2 = N_2 + 4HI$$

Se titrează direct cu iod, în soluţie de bicarbonat de sodiu (1 g $NaHCO_3$ pentru 25 ml soluţie 10^{-1} *n* de hidrazină), în prezenţa amidonului [100]. Spre sfîrşitul titrării se adaugă încet soluţia de iod pînă la albastru, care persistă 4—5 min.

Determinarea iodometrică a hidrazinei se poate face şi adăugînd un exces din soluţia de iod, soluţiei bicarbonatice de hidrazină (sau sulfat de hidrazină), care se titrează apoi cu tiosulfat [101].

1 ml soluţie de iod $10^{-1}n$ corespunde la 0,8011 mg N_2H_4 sau la 3,2531 mg $N_2H_4 \cdot H_2SO_4$.

16. **Determinarea semicarbazidei.** În soluţie neutră ($pH = 7$), semicarbazida este oxidată de iod după reacţia:

$$NH_2NHCONH_2 + 2I_2 + H_2O = N_2 + CO_2 + NH_4I + 3HI.$$

Soluţia care conţine semicarbazida se adaugă unei soluţii care conţine I_2 (în exces) şi o soluţie tampon $Na_2HPO_4 + NaH_2PO_4$ cu $pH = 7$. După 2 minute se titrează iodul în exces cu tiosulfat [102].

1 ml soluţie de iod $10^{-1}n$ corespunde la 1,877 mg semicarbazidă.

17. **Determinarea hidrazidei izonicotinice.** În soluţie slab alcalină iodul oxidează hidrazida izonicotinică după reacţia:

$$C_5NH_4—CO—NH—NH_2 + 2I_2 + H_2O = C_5NH_4—COOH + 4HI + N_2$$

Se lucrează în modul următor: unui volum de 50 ml soluţie care conţine 15—50 mg hidrazidă i se adaugă 1 g $NaHCO_3$ şi 25 ml soluţie de iod $10^{-1}n$. După 15 minute se acidulează cu 10 ml HCl 5 n şi se titrează excesul de iod cu tiosulfat [103].

1 ml soluţie de iod $10^{-1}n$ corespunde la 3,428 mg hidrazidă.

18. **Determinarea aldehidei formice.** În soluţie alcalină, aldehida formică este oxidată la formiat de către iod, după următoarea reacţie:

$$CH_2O + I_2 + 3NaOH = HCOONa + 2NaI + 2H_2O.$$

Într-un volum din soluţia care conţine 0,015—0,03 g formaldehidă se adaugă 25 ml soluţie $10^{-1}n$ de iod şi 2 ml soluţie 4 n de NaOH. După 15 min. se acidulează cu HCl şi se titrează excesul de iod cu tiosulfat [104].

1 ml soluţie de iod $10^{-1}n$ corespunde la 1,5013 mg CH_2O.

19. **Determinarea acetonei.** În soluţie alcalină, acetona este trecută în iodoform cu ajutorul soluţiei de iod, după următoarea reacţie:

$$\overset{-1}{CH_3}-CO-\overset{-1}{CH_3} + 3\overset{0}{I_2} + 4NaOH = \overset{+1\ -1}{CHI_3} + CH_3-COONa + 3\overset{-1}{NaI} + 3H_2O$$

Se lucrează în modul următor: într-un volum de 10 ml soluţie de acetonă, cel mult 0,2%, se adaugă 25 ml soluţie NaOH şi 25 ml soluţie n de iod. După 10 min. se acidulează cu HCl şi se titrează excesul de iod cu tiosulfat [105].

1 ml soluţie de iod $10^{-1}n$ corespunde la 0,968 mg acetonă.

20. **Determinarea staniului.** În soluţie acidă, ionul stanos este oxidat de iod în forma stanică, după reacţia:

$$Sn^{2+} + I_2 = Sn^{4+} + 2I^-$$

Deoarece ionul stanos este oxidat de oxigenul atmosferic, titrarea se execută în atmosferă de CO_2. Din acelaşi motiv, soluţiei stanoase i se adaugă un exces din soluţia de iod, care apoi se titrează cu tiosulfat. Toate aceste operaţii se execută în curent de CO_2, fie de la un aparat Kipp, fie adăugînd bucăţi de marmură (liberă de Fe^{3+}) în soluţia acidă a sării stanoase, deoarece CO_2 rezultat îndepărtează aerul.

1 ml soluţie de iod $10^{-1}n$ corespunde la 5,9345 mg Sn.

Pentru determinarea sărurilor stanice, acestea se reduc în prealabil cu fier redus, într-un flacon Contat-Gockel [106], prevăzut cu un dispozitiv (ventil) care împiedică pătrunderea aerului, dar permite ieşirea hidrogenului, aşa după cum este arătat în figura 60.

Soluţia se fierbe pînă la dizolvarea completă a fierului, se răceşte şi apoi în curent de CO_2 se adaugă un exces dintr-o soluţie titrată de iod, care se titrează cu tiosulfat [107].

Scanned with OKEN Scanner

Determinarea staniului din aliaje care conţin stibiu se face în modul următor: se dezagregă aliajul cu H_2SO_4 conc. şi se determină Sb^{3+} cu bromat, iar în aceeaşi soluţie se reduce Sn^{4+} la Sn^{2+} cu fier redus şi se procedează apoi după cum s-a descris mai sus.

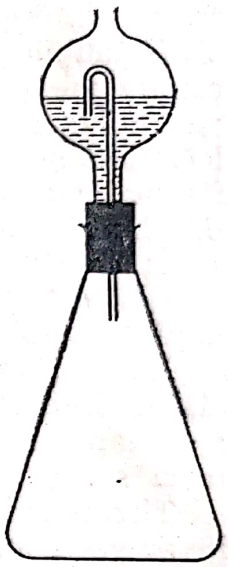


Fig. 60. Flacon cu ventil pentru determinarea sărurilor stanice [106]

21. Determinarea mercurului metalic. Mercurul metalic este oxidat de soluţia de iod la Hg^{2+}; are loc următoarea reacţie:

$$Hg + I_2 = HgI_2$$

(pentru sistemul $Hg^{2+} + 2e \rightleftharpoons Hg$, $E_0 = 0{,}35$ V, în soluţie $10^{-1}n$ de HCl).

Iodura mercurică rezultată se dizolvă în iodura de potasiu conţinută în soluţia de iod, după reacţia:

$$HgI_2 + 2KI = K_2[HgI_4].$$

Determinarea se execută în modul următor: în vasul în care se găseşte mercurul metalic (rezultat eventual prin reducerea unei combinaţii de mercur) se adaugă acid acetic conc. pînă la $pH \simeq 3{,}5$ şi un exces din soluţia de iod şi după ce se agită 4—5 min, se titrează cu tiosulfat excesul de iod [108].

1 ml soluţie de iod $10^{-1}n$ corespunde la 10,0295 mg Hg.

c. Determinarea iodometrică a oxidanţilor

Reacţia generală care are loc într-o determinare iodometrică a unui oxidant se poate scrie în modul următor:

$$A^{m+} + nI^- = A^{(m-n)+} + \frac{n}{2} I_2.$$

Iodura adăugată nu trebuie să conţină iodat. Iodul rezultat din reacţie se titrează cu tiosulfat în prezenţa amidonului sau în prezenţa altui indicator după condiţiile de lucru:

$$2Na_2S_2O_3 + I_2 = 2NaI + Na_2S_4O_6$$

Pentru sistemul $2S_2O_3^{2-} - 2e \rightleftharpoons S_4O_6^{2-}$, $E_0 = 0{,}22$ V între $pH = 2 - 9$.

Mersul reacţiei redox dintre iod şi tiosulfat depinde de pH. La titrarea iodului cu tiosulfat în mediu mai alcalin, oxidarea tiosulfatului se face pînă la sulfat, deci cu un consum mult mai mare de iod [109]:

$$Na_2S_2O_3 + 4I_2 + 10NaOH = 2Na_2SO_4 + 8NaI + 5H_2O.$$

De aceea, eroarea de titrare în plus va fi cu atît mai mare cu cît soluţia va fi mai alcalină. Concentraţia soluţiei de iod are de asemenea o influenţă asupra mersului reacţiei cu tiosulfat şi anume, cu cît va fi mai diluată, pentru un anumit pH, cu atît oxidarea la sulfat, respectiv consumul de iod va fi mai mare [110]. Pentru soluţii $10^{-1}n$ de iod, pH-ul va trebui să fie mai mic decît 7,6; pentru soluţia $10^{-2}\,n$, pH-ul va fi mai mic decît 6,5. iar pentru $10^{-3}\,n$, pH-ul va fi mai mic decît 5.

În concluzie, titrarea iodului cu tiosulfat va fi efectuată în soluţii acide: pînă la $p\text{H} = 7{,}6$ pentru cele $10^{-1}\,n$, pînă la $p\text{H} = 6{,}5$ pentru cele $10^{-2}n$ şi pînă la $p\text{H} = 5$ pentru cele $10^{-3}\,n$.

La titrarea inversă, adică a tiosulfatului cu iod, pH-ul nu are un rol atît de important, din cauză că viteza reacţiei dintre iod şi tiosulfat este mai mare decît aceea dintre iod şi ionii de hidroxil, care ar duce la dismutaţia sa.

Titrarea tiosulfatului cu iod nu se poate face în soluţii acide deoarece, în aceste condiţii, tiosulfatul se decompune după reacţia:

$$Na_2S_2O_3 + H^+ = Na^+ + S + NaHSO_3$$

şi deci consumul de iod ar fi mărit, deoarece molecula sulfitului (rezultată dintr-o moleculă de tiosulfat) reduce doi atomi de iod, după reacţia:

$$NaHSO_3 + I_2 + H_2O = NaHSO_4 + 2HI.$$

În concluzie, pentru stabilirea titrului soluţiei de iod cu ajutorul tiosulfatului, se procedează în modul următor: se ia într-un flacon un anumit volum din soluţia de iod, se diluează cu 20—30 ml apă şi se titrează cu tiosulfat pînă la decolorarea aproape completă a soluţiei. Se adaugă 5 ml soluţie de amidon şi se continuă titrarea, agitînd puternic; o picătură din soluţia de tiosulfat în exces decolorează net soluţia.

Soluţia de amidon nu se adaugă de la început, deoarece, în acest caz, pe de o parte nu ar exista indicaţii de apropierea sfîrşitului titrării, iar, pe de altă parte, în prezenţa unei cantităţi mari de iod, acesta se fixează atît de puternic (o parte numai) încît necesită un timp mai îndelungat pentru reducerea sa cu tiosulfat şi de aceea, la o titrare mai rapidă, soluţia se va decolora, rămînînd o suspensie mai mult sau mai puţin fină, colorată în albastru.

Titrul soluţiei de iod va fi:

$$T = \frac{n_1 \cdot T_1}{n},$$

în care:

n_1 reprezintă mililitri soluţie de tiosulfat;
T_1 — titrul soluţiei de tiosulfat, exprimat în iod;
n — mililitri soluţie de iod.

Prepararea şi stabilirea titrului unei soluţii de tiosulfat este descrisă la p. 426).

La titrarea iodului cu tiosulfat, de multe ori virajul nu este stabil. S-a constatat că urmele de Fe^{3+} din proba de analizat cauzează apariția de iod elementar ($2I^- + 2Fe^{3+} = I_2 + 2Fe^{2+}$) și astfel amidonul se recolorează. Din acest motiv, pentru obținerea unui viraj stabil, în soluția de analizat se adaugă un complexant pentru sarea ferică (H_3PO_4, F^-, $C_2O_4^{2-}$) [111].

Iodul rezultat din reacția cu oxidantul se poate titra și cu o sare de hidraziniu: [112]: sulfat ($N_2H_4 \cdot H_2SO_4$), sau clorhidrat ($N_2H_4 \cdot HCl$), la $pH = 7,4$ în mediu de bicarbonat de sodiu și în condițiile descrise pentru stabilirea titrului unei astfel de soluții cu iod (p. 430).

1. **Determinarea arseniaților.** În soluție acidă arseniații oxidează iodul din ioduri la iod elementar după reacția:

$$H_3AsO_4 + 2KI + 5HCl \rightleftharpoons AsCl_3 + I_2 + 2KCl + 4H_2O$$

Echilibrul reacției este cu atît mai mult deplasat spre dreapta cu cît soluția este mai acidă și de aceea se lucrează în soluție de HCl peste $4n$. Pentru sistemul

$$AsO_4^{3-} + 2e + 8H^+ \rightleftharpoons As^{3+} + 4H_2O, \quad E_0 = 1,00 \text{ V la } pH = 0.$$

Această reacție induce și reacția de oxidare a acidului iodhidric de către oxigenul atmosferic ($4HI + O_2 = 2H_2O + 2I_2$) și de aceea se lucrează în absența aerului (curent de CO_2).

În soluția de arseniat $10^{-1}n$ (10 ml) se adaugă 15 ml HCl conc. și puțin bicarbonat de sodiu, pentru ca bioxidul de carbon format să îndepărteze oxigenul din soluție. Se adaugă apoi 1 g KI (în 10 ml apă) și după 5 min, în care timp se mai adaugă bicarbonat, se titrează iodul rezultat cu tiosulfat. Concentrația în HCl va trebui să fie peste 4 n [113].

1 ml soluție de $Na_2S_2O_3$ $10^{-1}n$ corespunde la 3,7461 mg As.

2. **Determinarea cromaților și bicromaților.** În soluție acidă, iodul din ioduri este oxidat de bicromat după reacția:

$$6KI + 2K_2CrO_4 + 16HCl = 3I_2 + Cr_2(SO_4)_3 + 10KCl + 8H_2O$$

Exactitatea determinării depinde mult de concentrația acidului. Pentru a se obține rezultate corecte [114] soluției de cromat sau de bicromat (100 ml) i se adaugă 1,5—2 g KI dizolvată în 15—20 ml apă apoi se acidulează cu 20 ml HCl 4 n. Se lasă la întuneric 2—3 min. și se titrează iodul cu tiosulfat.

1 ml soluție $Na_2S_2O_3$ $10^{-1}n$ corespunde la 5,1996 mg Cr.

3. **Determinarea sulfaților (multiplicare.)** Metoda se bazează pe reacția de dublu schimb:

$$BaCrO_4 + SO_4^{2-} \rightleftharpoons BaSO_4 + CrO_4^{2-},$$

Scanned with OKEN Scanner

urmată de determinarea iodometrică a cromatului solubil rezultat. Deoarece reacţia dintre precipitatul de $BaCrO_4$ şi SO_4^{2-} este lentă, titrarea cromatului este precedată de operaţia de formare a precipitatului de $BaSO_4$ folosindu-se o soluţie acidă de $BaCrO_4$. Se lucrează în felul următor [115]: Soluţiei slab acide de sulfat ($pH \simeq 2$) i-se adaugă un exces dintr-o soluţie rezultată prin dizolvarea a 20 g $BaCrO_4$ (liber de Ba^{2+} sau respectiv de CrO_4^{2-}) într-un litru de $HClO_4$ 5%. Se fierbe 15 minute, apoi se neutralizează cu amoniac liber de carbonat şi se mai fierbe 10 minute. Se filtrează precipitatul de $BaSO_4$, se spală cu apă caldă iar în filtrat se determină cromatul în modul descris anterior.

La 1 SO_4^{2-} corespund 3 echivalenţi de iod.

1 ml $Na_2S_2O_3$ $10^{-1}n$ corespunde la 3,203 mg SO_4^{2-}.

Prezenţa cationilor grei deranjează şi de aceea se vor îndepărta cu ajutorul unui cationit în forma RNa, într-o coloană (p. 505).

Prezenţa clorurilor alcaline în concentraţie mare deranjează de asemenea (determinarea Na_2SO_4 în leşiile de NaOH). În acest caz titrul soluţiei de $Na_2S_2O_3$ se stabileşte cu o soluţie care conţine evident o cantitatea cunoscută de K_2SO_4 substanţă etalon şi NaCl în aproximativ aceeaşi concentraţie ca în soluţiile de analizat [116].

4. **Determinarea persulfatului.** *Principiul metodei.* În soluţie acidă, persulfatul oxidează iodura la iod după reacţia:

$$S_2O_8^{2-} + 2I^- = 2SO_4^{2-} + I_2,$$

iar iodul rezultat se titrează cu tiosulfat. Este o reacţie lentă şi de aceea se catalizează [117] cu un amestec $Fe^{2+} + Cu^{2+}$ (1,245 g $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ şi 4,910 g $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ se dizolvă în 250 ml apă).

Modul de lucru. Se ia în flaconul de titrare 1 ml soluţie de catalizator şi 15 ml HCl 10%. Se adaugă apoi cîteva bucăţi de marmură, 1,5 g KI şi soluţia de persulfat (7—270 mg). Iodul rezultat se titrează repede cu tiosulfat $5 \cdot 10^{-2}$—$10^{-2}n$, în prezenţă de amidon, pînă la decolorare. Se aşteaptă 5 min şi apoi se definitivează titrarea.

Pentru a se obţine rezultate corecte este necesară o corecţie de tiosulfat din cauza iodului rezultat din reacţia:

$$2Cu^{2+} + 4I^- = 2CuI + I_2.$$

Această corecţie se stabileşte lucrînd în aceleaşi condiţii, dar, evident, fără adaos de persulfat.

Eroarea metodei nu întrece $\pm 0{,}5\%$.

5. **Determinarea apei oxigenate.** În mediu acid apa oxigenată oxidează iodurile după următoarea reacţie:

$$H_2O_2 + 2I^- + 2H^+ = 2H_2O + I_2.$$

Pentru sistemul:

$H_2O_2 + 2H^+ + 2e \rightleftharpoons 2H_2O$, $E_0 = 1{,}80$ V (calculat la $pH = 0$). Se lucrează în modul următor. În soluţia de apă oxigenată adusă în prealabil la concentraţia de aproximativ $10^{-1}n$, se adaugă 10 ml H_2SO_4 $4n$ şi 1—2 g KI (în 10 ml apă) şi după 5 min iodul rezultat din reacţie se titrează cu tiosulfat. Viteza reacţiei redox se poate accelera mult prin adaosul de 2—3 picături dintr-o soluţie m de molibdat de amoniu (catalizator) [118].

1 ml soluţie $Na_2S_2O_3$ $10^{-1}n$ corespunde la 1,7007 mg H_2O_2.

6. **Determinarea piroluzitei.** În mediu acid bioxidul de mangan oxidează iodura după reacţia:

$$MnO_2 + 2KI + 4H^+ = Mn^{2+} + I_2 + 2K^+ + 2H_2O.$$

În aceste condiţii, oxigenul atmosferic oxidează de asemenea o parte a iodurii în iod elementar şi, în consecinţă, se lucrează în curent de CO_2 (adaos de bicarbonat). Cum însă produsul natural conţine fier care prin dizolvare trece în forma ferică şi care va oxida de asemenea iodura, se va lucra în prezenţă de acid fosforic [119] care complexînd ionii Fe^{3+} înlătură această sursă de erori.

Pentru sistemul:

$$MnO_2 + 4H^+ + 2e \rightleftharpoons Mn^{2+} + 2H_2O$$

$E_0 = 1{,}30$ V.

Din proba de analizat cît mai fin mojorată (trecută prin sita de 4 900 ochiuri/cm²) se ia o cantitate şi i se adaugă 20 ml H_3PO_4 $4n$ şi 1—1,5 g KI (în 10 ml apă).

Se adaugă totodată şi bicarbonat de sodiu (înainte) şi după dizolvarea completă se titrează iodul rezultat cu tiosulfat.

7. **Determinarea oxigenului din apă** [120]. În mediu alcalin, hidroxidul de mangan este oxidat repede de oxigenul din apă după reacţia:

$$2Mn(OH)_2 + O_2 = 2H_2MnO_3.$$

Acidul manganos rezultat se determină apoi iodometric. Se lucrează în modul următor: proba de analizat adusă într-un flacon cu dop şlefuit se tratează cu 1 ml soluţie de $MnSO_4$ (400 g $MnSO_4 \cdot 2H_2O$ în 1 000 ml apă; soluţia obţinută nu trebuie să elibereze iod cu o soluţie acidă de KI) şi 1 ml soluţie alcalină de NaI (900 g KI + 400 g NaOH la 1 000 ml apă). Se închide flaconul şi după 2 min se adaugă 2 ml H_2SO_4 1 : 1, iar iodul rezultat în reacţia:

$$H_2MnO_3 + 2I^- + 4H^+ = I_2 + Mn^{2+} + 3H_2O$$

se titrează cu tiosulfat $10^{-2}n$ [121].

1 ml $Na_2S_2O_3$ $10^{-2}n$ corespunde la 0,08 mg oxigen.

Nitriții deranjează determinarea și de aceea se elimină cu azidă de sodiu [122]:

$$NaNO_2 + 3NaN_3 + 4HCl = 5N_2 + 4NaCl + 2H_2O.$$

Ionii Fe^{2+} și Fe^{3+} deranjează. În acest caz, cu ajutorul unei soluții de $KMnO_4$ se oxidează ionii Fe^{2+} la Fe^{3+}, urmînd ca, pentru complexarea lor, acidularea să se facă cu acid fosforic (4 ml soluție 85%).

8. **Determinarea cuprului.** Sărurile cuprice sînt reduse de ioduri după reacția:

$$2Cu^{2+} + 2I^- \rightleftharpoons 2Cu^+ + I_2,$$

care în prezența unui exces de I^- este practic total deplasată spre dreapta deoarece rezultă CuI greu solubilă (p. 289).

În soluția slab acidă de sare cuprică se adaugă o cantitate de iodură de potasiu de 3,5 ori mai mare decît aceea rezultată din raporturile stoichiometrice ale reacției. Se formează precipitatul de iodură cuproasă albă, iar iodul rezultat se titrează cu tiosulfat. Din cauză că atît iodul cît și compusul I_2-amidon este adsorbit puternic de precipitatul de iodură cuproasă, sfîrșitul titrării se observă mai greu, deoarece o dată soluția decolorată, se colorează din nou în albastru datorită iodului care se eliberează din precipitat. Pentru a înlătura acest dezavantaj, soluția se acidulează cu acid sulfuric la $pH = 0,5—3,0$ apoi spre sfîrșitul titrării se adaugă 10 ml soluție $10^{-1}m$ de KSCN, cînd are loc următoarea reacție:

$$CuI + KSCN = CuSCN + KI.$$

Se formează la suprafața precipitatului de CuI un strat de tiocianat cupros mai greu solubil (de 10 ori mai puțin solubil decît iodura cuproasă) și astfel tot iodul înglobat în precipitat ajunge în soluție, ceea ce aduce cu sine un viraj net și persistent la sfîrșitul titrării.

Fără adaos de sulfocianură rezultatele sînt în medie cu 0,34% mai mici [123].

1 ml soluție $Na_2S_2O_3$ $10^{-1}n$ corespunde la 6,3546 mg Cu.

9. **Determinarea Cu^+ și Cu^{2+} în amestec.** La început se determină cuprul monovalent prin titrare cu iod. Are loc reacția:

$$2Cu^+ + I_2 \rightleftharpoons 2Cu^{2+} + 2I^-$$

al cărei echilibru este puțin deplasat spre dreapta, mai ales că soluția de iod conține și iodură. Pentru a deplasa acest echilibru spre dreapta în măsură suficientă și a putea folosi deci analitic această reacție, este necesar să se îndepărteze din sistem ionii de Cu^{2+}. Aceasta se realizează cu ajutorul tartratului. Se lucrează în modul următor: un anumit volum din soluția de analizat care conține 50—200 mg cupru, se adaugă unui volum de 25 ml dintr-o soluție 5% de tartrat bipotasic care conține iod în cantitate cunoscută, dar în exces față de Cu^+. Se lasă 5 minute, apoi se neutra-

lizează cu H_2SO_4 ($pH = 5 - 7$) şi se titrează excesul de iod cu tiosulfat în prezenţă de amidon [124].

1 ml soluţie de iod $10^{-1}n$ corespunde la 6,3546 mg Cu^+.

În continuare se determină Cu^{2+} total. În acest scop se acidulează cu H_2SO_4 pînă la $pH = 3$, se adaugă 2 g KI şi se lucrează mai departe în modul descris (p. 416).

10. **Determinarea** XeO_3 [125] Soluţiei apoase de XeO_3 i se adaugă H_2SO_4 pînă la o concentraţie de $10^{-1}n$ şi KI în exces, iar iodul rezultat se titrează cu tiosulfat.

11. **Determinarea unor acizii organici prin oxidare cu** XeO_3 [125]. Metoda se bazează pe oxidarea cantitativă a acizilor carboxilici cu XeO_3 în exces şi în soluţie acidă sau neutră, pînă la CO_2 şi H_2O. Excesul de XeO_3 se determină iodometric cu $Na_2S_2O_3$. Acizii dicarboxilici şi hidroxicarboxilici sînt oxidaţi mai rapid (în 20 min. la temperatura camerei) în timp ce acizii monocarboxilici sînt oxidaţi mai lent (în 2 ore la 40°C).

Se lucrează în modul următor. Soluţiei de acid organic i se adaugă un exces din soluţia de XeO_3 $10^{-2}m$ al cărei titru raţional în iod s-a stabilit cu $Na_2S_2O_3$ aşa cum s-a arătat. După timpul necesar oxidării complete a acidului soluţia se acidulează cu H_2SO_4 (pînă la aprox. $10^{-1}m$), se adaugă o soluţie de KI iar iodul rezultat se titrează cu $Na_2S_2O_3$. Pentru calculul cantităţii de acid se consideră cantitatea de iod corespunzătoare oxidării acidului cu XeO_3 pînă la CO_2 şi H_2O, care reprezintă diferenţa dintre cantitatea de iod corespunzătoare cantităţii de XeO_3 adăugat şi aceea corespunzătoare excesului de XeO_3.

De exemplu pentru $H_2C_2O_4$ vor corespunde 2I, pentru acidul tartric vor corespunde 10I, etc.

d. Determinarea iodometrică a acizilor

Determinarea iodometrică a acizilor [126] se bazează pe reacţia de reducere a iodatului, în unele cazuri a bromatului, de către iodură, în prezenţa ionilor de hidrogen, după reacţia:

$$IO_3^- + 5I^- + 6H^+ \rightleftharpoons 3I_2 + 3H_2O$$

pentru care:

$$K = \frac{[I_2]^3}{[IO_3^-][I^-]^5[H^+]^6} = 2{,}63 \cdot 10^{48} \text{ (la 18°C)}.$$

Viteza reacţiei depinde mai ales de concentraţia în ioni de hidrogen şi pentru acizii tari ca şi pentru cei care au $K_a > 10^{-3}$ reacţia este practic instantanee.

1. Determinarea iodometrică a acizilor tari [127]. Pentru determinarea iodometrică a acizilor mai tari se poate proceda după următoarele metode:

Metoda cu tiosulfat. Într-un anumit volum din soluția acidului se adaugă un exces dintr-o soluție de KIO_3 și KI, iar iodul rezultat:

$$KIO_3 + 5KI + 6HX = 3I_2 + 6KX + 3H_2O$$

se titrează cu tiosulfat după 2—3 min. în cazul acizilor mai slabi decît HCl. Pentru calculul cantității de acid, se observă din ecuația chimică că pentru fiecare echivalent de acid HX rezultă un echivalent de iod.

1 ml soluție $Na_2S_2O_3$ $10^{-1}n$ corespunde la HX · 10^{-1}mg.

Metoda este foarte exactă și permite dozarea acizilor tari chiar în concentrații pînă la $10^{-3}m$.

Metoda cu indicator de pH. Dacă într-o soluție de $Na_2S_2O_3$ (15 ml soluție 10% de $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$) se află o cantitate cunoscută de KIO_3 (10 ml soluție $5 \cdot 10^{-1}n$) și se adaugă soluția unui acid tare, atunci atîta timp cît mai există iodat, soluția va fi neutră, deoarece toți ionii de hidrogen sînt consumați în reacția:

$$KIO_3 + 6HCl + 6Na_2S_2O_3 = KI + 3Na_2S_4O_6 + 6NaCl + 3H_2O.$$

După ce tot iodatul a fost consumat de tiosulfat, pH-ul soluției scade brusc și sfîrșitul titrării se poate observa cu ajutorul unui indicator a cărui culoare se schimbă între $pH = 3{,}5 - 6$ (metiloranj la portocaliu, galben de metil la portocaliu, roșu de metil la roșu, amestec de albastru de bromcrezol și roșu de metil pînă la violet). Deoarece, aproape de sfîrșitul titrării, cînd concentrația în iodat este redusă, reacția se petrece cu viteză mică, trebuie ca schimbarea de culoare a indicatorului să persiste 3 min.

Nu se folosește un exces prea mare de tiosulfat deoarece în acest caz virajul indicatorului nu este destul de net.

Metoda cu indicator redox. Dacă soluția conține tiosulfat în cantitate determinată iar iodatul se găsește în exces, atunci atîta timp cît există tiosulfat, iodul care rezultă din reacție este din nou redus de către tiosulfat. După ce tot tiosulfatul a fost trecut în tetrationat, excesul de acid HX cauzează apariția de iod elementar care în prezența amidonului (în prealabil adăugat) colorează soluția în albastru.

Are loc următoarea reacție:

$$KIO_3 + 6HX + 6Na_2S_2O_3 = KI + 3Na_2S_4O_6 + 6NaX + 3H_2O.$$

La 20 ml soluție $10^{-1}n$ de tiosulfat se adaugă 7 ml soluție 1% de KIO_3 și se titrează cu acidul tare (HX) în prezența amidonului pînă la culoare albastră. Cantitatea de KIO_3 nu trebuie să treacă de 20% față de cantitatea teoretică.

2. Determinarea iodometrică a acizilor mai slabi. Determinarea iodometrică a acizilor mai slabi este o problemă mai complicată. Din cauza

concentraţiei mai reduse în ioni de hidrogen, reacţia nu este cantitativă, în sensul că viteza reacţiei este redusă şi deci determinarea va fi însoţită de erori mari. Metoda iodometrică este aplicată numai dacă se poate atinge echilibrul reacţiei (practic totală).

Reacţia practic totală se poate realiza astfel:

Prin precipitarea unor acizi organici ca sare de calciu [128]. Adăugînd soluţiei de acid săruri ale acestor cationi, acidul formează sărurile respective:

$$H_2A + CaCl_2 \rightleftharpoons CaA + 2HCl.$$

Reacţia este reversibilă şi prin adaosul soluţiei de iodat şi iodură, ionii de hidrogen sînt consumaţi în reacţia practic total deplasată spre dreapta:

$$IO_3^- + 5I^- + 6H^+ \rightleftharpoons 3I_2 + 3H_2O$$

şi astfel şi echilibrul reacţiei de precipitare se deplasează spre dreapta suficient de mult pentru ca determinarea să fie exactă. Pentru fiecare echivalent de acid slab, rezultă deci un echivalent de acid tare HCl sau H_2SO_4, respectiv un echivalent de iod.

În acest mod se poate determina exact acidul oxalic.

Prin formarea de chelaţi ai Ca^{2+}, Ba^{2+}, Mg^{2+} şi Zn^{2+} cu hidroxiacizii [129]. Mulţi oxiacizi organici formează combinaţii complexe cu ionii de Ca^{2+}, Ba^{2+}, Mg^{2+} sau Zn^{2+} şi în acelaşi timp se eliberează o cantitate echivalentă de acid tare. Soluţia sării metalice ca şi iodura de potasiu se adaugă într-un exces mai mare.

Se poate determina astfel acidul tartric, lactic, malic şi citric ($K_1 = 8{,}7 \cdot 10^{-4}$, $K_2 = 1{,}8 \cdot 10^{-5}$, $K_3 = 4{,}0 \cdot 10^{-6}$).

Prin adaosul unui exces de tiosulfat [130]. Dacă în reacţia $IO_3^- + 5I^- + 6H^+ \rightleftharpoons 3I_2 + 3H_2O$ se îndepărtează iodul din soluţie, prin reducerea sa cu tiosulfat, echilibrul reacţiei se va deplasa de asemenea spre dreapta într-o aşa măsură, încît reacţia va putea decurge cantitativ chiar în soluţii mai sărace în ioni de hidrogen, adică în soluţiile unor acizi mai slabi. În soluţia acidului se adaugă soluţia de KIO_3 şi KI şi un exces dintr-o soluţie titrată de tiosulfat. După 15—30 min se titrează cu iod excesul de tiosulfat, determinîndu-se astfel cantitatea de tiosulfat consumată de către iodul rezultat din reacţia cu acidul analizat.

Se pot determina astfel acidul acetic, succinic, benzoic, oxalic, tartric, citric şi toţi acizii care au constanta de disociere mai mare decît 10^{-6}.

Dacă reacţia de dispariţie a ionilor de hidrogen din acidul slab cu iodat-iodură este practic totală, titrarea pe această cale este deosebit de exactă, deoarece în titrarea iodometrică sfîrşitul titrării se observă cu o mare exactitate.

3. Determinarea iodometrică a acizilor tari în soluţiile sărurilor metalelor grele (aciditatea liberă) nu se poate face direct după nici una din metodele descrise, deoarece în reacţia:

$$6I^- + IO_3^- + 6H^+ \rightleftharpoons 3I_2 + 3H_2O$$

participă şi ionii H^+ rezultaţi din hidroliza sării:

$$M^{n+} + H_2O \rightleftharpoons MOH^{(n-1)+} + H^+.$$

Echilibrul de hidroliză fiind astfel deplasat spre dreapta, este posibilă precipitarea integrală a cationului ca hidroxid (sărurile M^{3+} şi M^{4+}). De aceea, determinarea iodometrică a acidului liber este posibilă numai dacă se îndepărtează sarea metalică sau se complexează cationul. Combinaţiile folosite pentru complexare trebuie să îndeplinească următoarele condiţii:

— Să formeze complecşi suficient de stabili, încît în condiţiile titrării să nu se descompună (prin adaosul unui exces de complexant, în general, complexul se poate stabiliza în măsură suficientă).

— Să nu consume ioni de H^+.

— Să nu declanşeze reacţia dintre iodat şi iodură.

Deosebit de indicat este polifosfatul de sodiu rezultat din încălzirea şi topirea la 650—700°C a unui amestec de $NaNH_4HPO_4 + Na_2HPO_4$ în proporţie de 20 : 1 (p. 422). Soluţia acestui polifosfat nu declanşează reacţia $I^- + IO_3^-$. Polifosfatul obţinut numai din topirea NaH_2PO_4, adică polimetafosfatul $(NaPO_3)_n$, în apă se descompune (ca oricare polifosfat), rezultînd NaH_2PO_4, care declanşează (în măsură redusă) reacţia $I^- + IO_3^-$.

Polifosfatul obţinut cum s-a arătat se descompune, de asemenea (foarte încet), rezultînd un amestec de $NaH_2PO_4 + Na_2HPO_4$ într-un asemenea raport, încît concentraţia în ioni H^+ este insuficientă pentru declanşarea reacţiei $I^- + IO_3^-$.

Se poate determina pe această cale acidul tare, liber (HCl, H_2SO_4) din soluţiile de Bi^{3+}, Al^{3+}, Fe^{3+}, Cu^{2+} etc. [131].

e. Determinarea iodometrică indirectă a metalelor

1. Determinarea nichelului [132].

Principiul metodei. Cationul de determinat se precipită cu un acid slab sau cu sarea unui acid slab. După separarea şi spălarea precipitatului pînă la reacţie aproape neutră ($pH = 5{,}0 - 7{,}0$), precipitatul se dizolvă cu un volum cunoscut dintr-o soluţie titrată a unui acid tare (HCl, H_2SO_4, $HClO_4$). O parte a acidului tare se va consuma în reacţia de dizolvare o dată cu formarea acidului slab, iar excesul de acid tare se va determina iodometric. Reacţiile care stau la baza operaţiunilor analitice amintite sînt următoarele:

(1) $nMX_m + mH_nA \rightleftharpoons M_nA_m + mnHX$
(1') $nMX_m + mNa_nA = M_nA_m + mnNaX$ } (precipitarea)

(2) $M_nA_m + mnHX \rightleftharpoons nMX_m + mH_nA$ (dizolvarea)

(3) $IO_3^- + 5I^- + 6H^+ \rightleftharpoons 3I_2 + 3H_2O$
(4) $I_2 + 2Na_2S_2O_3 = Na_2S_4O_6 + 2NaI$ } (titrarea)

Acidul slab H_nA poate fi atît unul anorganic, cît şi unul organic, care poate forma eventual un complex intern cu cationul M^{m+}. Poate fi însă şi apa, în care caz precipitatul va fi un hidroxid sau o sare bazică. Metoda este aplicabilă în următoarele condiţii:

a) Precipitatul rezultat trebuie să aibă o compoziţie bine definită şi aceeaşi în condiţiile de lucru. Această condiţie este îndeplinită de toate precipitatele solubile în acizi tari şi a căror formare este utilizată de numeroase metode de dozare a diferiţilor cationi prin cîntărirea precipitatului format după o prealabilă aducere la masă constantă, în etuvă sau în exicator. Condiţia aceasta mai este îndeplinită şi de precipitatele de compoziţie bine definită, dar care se pot forma cu un număr variabil de molecule de apă, din care motiv nu se pot prelucra în etuvă sau în exicator.

b) Reactivul H_nA trebuie să fie un acid suficient de slab pentru a nu declanşa reacţia (3).

c) Împiedicarea unei reacţii între iodul rezultat în reacţia (3) şi acidul H_nA rezultă din reacţia (2). În cazul în care această condiţie nu se îndeplineşte, se va putea adăuga soluţia de tiosulfat o dată cu soluţia de iodat-iodură şi astfel iodul ar putea fi sustras de la eventuala reacţie cu H_nA dacă viteza acestei reacţii va fi mult mai mică decît a reacţiei (4).

d) Împiedicarea reacţiei (2) de la dreapta spre stînga, deoarece altfel ar rezulta acidul tare HX, ceea ce ar face imposibilă determinarea. Într-adevăr, cum toate reacţiile de tipul (1) sînt reversibile, în urma consumării ionilor de hidrogen în reacţia (3), există posibilitatea ca reacţia (2) să se petreacă şi de la dreapta spre stînga.

Pentru îndeplinirea acestei condiţii există următoarele soluţii: extracţia reactivului H_nA cu un solvent organic sau complexarea cationului M^{m+}.

Complexantul folosit pentru complexarea cationului M^{m+}, în vederea împiedicării reacţiei (2) de la dreapta spre stînga, trebuie să îndeplinească următoarele condiţii:

— Să formeze un complex suficient de stabil pentru a nu fi descompus de reactivul H_nA după consumarea ionilor de hidrogen în reacţia (3).

— Să nu consume ioni de hidrogen, deci să nu aibă hidroliză alcalină. În caz contrar, rezultatele vor fi mai mari. Consumul de tiosulfat nu trebuie deci să fie modificat prin adăugarea complexantului în soluţia de HX.

— Să nu declanşeze reacţia (3). În caz contrar, rezultatele vor fi mai mici. În cazul în care această condiţie nu este satisfăcută, soluţiei complexantului i se va adăuga din soluţia de iodat + iodură şi apoi cu soluţie de tiosulfat se va reduce iodul rezultat. Numai după această „neutralizare" se va folosi soluţia de complexant cînd va fi necesar.

Pentru determinarea nichelului, ca acid H_nA, se foloseşte dimetilglioxima. Reacţiile care vor sta la baza metodei sînt deci următoarele:

(5) $NiX_2 + 2H_2D \rightleftharpoons Ni(HD)_2 + 2HX$

(6) $Ni(HD)_2 + 2HX \rightleftharpoons NiX_2 + 2H_2D$

(7) $IO_3^- + 5I^- + 6H^+ \rightleftharpoons 3I_2 + 3H_2O$

(8) $I_2 + 2Na_2S_2O_3 = Na_2S_4O_6 + 2NaI.$

Precipitatul $Ni(HD)_2$ se dizolvă într-un exces de HCl (reacţia 6) şi se titrează iodometric (reacţiile 7 şi 8). Dimetilglioxima este un acid foarte slab ($K_1 = 8 \cdot 10^{-12}$) astfel încît nu declanşează reacţia 7.

Pentru a împiedica reprecipitarea nichelului, conform reacţiei (5), de la stînga la dreapta, după ce excesul de HCl a fost angajat în reacţia cu iodat şi iodură (reacţia 7), ionul Ni^{2+} se complexează cu polifosfat.

S-a ales ca agent complexant polifosfatul, deoarece formează cu ionii Ni^{2+} un complex suficient de stabil, încît cu dimetilglioxima rezultată după dizolvarea precipitatului, din reacţia (6), nu se poate realiza produsul de solubilitate al precipitatului $Ni(HD)_2$, deci reacţia (5) nu poate avea loc de la stînga la dreapta. Complexul format trebuie să fie deosebit de stabil, deoarece precipitatul de $Ni(HD)_2$ este foarte greu solubil, avînd $S = 8 \cdot 10^{-25}$. Totodată acest complexant (care se află în exces) nu consumă ioni de hidrogen şi nici nu declanşează reacţia (8) în intervalul de timp necesar titrării (2—3 min).

Polifosfatul utilizat s-a preparat prin topirea unui amestec de $NaNH_4HPO_4$ şi Na_2HPO_4 (20 : 1, v. mai departe). În aceste condiţii se obţine o substanţă care în soluţie are o reacţie neutră, adică nu consumă nici ioni H^+ şi nici nu declanşează reacţia (7), adică nu pune iod în libertate cu excesul de iodat şi iodură.

Modul de lucru. Soluţia care conţine nichel 15—50 mg în 50 ml se acidulează uşor cu HCl, se încălzeşte (nu mai mult de 75°C) şi i se adaugă soluţie alcoolică de dimetilglioximă 1% în exces (de cinci ori mai mult decît e necesar după stoichiometria reacţiei). Se adaugă apoi amoniac diluat (2 *n*) picătură cu picătură, pînă cînd nu se mai formează precipitat roşu de nicheldimetilglioximă. Precipitatul se filtrează pe o hîrtie de filtru cît mai mică posibil şi după spălare cu apă se trece împreună cu hîrtia într-un flacon conic. Se adaugă apoi cu biureta 5—50 ml HCl 10^{-1} *n* (după conţinutul presupus de metal). Se diluează la circa 100 ml şi se încălzeşte uşor pînă la dizolvarea completă a precipitatului. După dizolvare se răceşte flaconul, se adaugă un vîrf de spatulă de polimetafosfat, apoi 0,25 g iodat şi 2g iodură de potasiu. Iodul pus în libertate se titrează cu tiosulfat, în prezenţă de amidon. O titrare se consideră bună dacă decolorarea persistă 1—2 minute.

Cantitatea de nichel se calculează după formula

$$g\ Ni = (n_1F_1 - n_2F_2)\ 0{,}002936$$

unde:

n_1 reprezintă mililitri acid clorhidric 10^{-1} *n* adăugaţi pentru dizolvarea nicheldimetilglioximei: F_1 — factorul acidului clorhidric; n_2 — mililitri tiosulfat 10^{-1} *n* folosiţi pentru titrarea iodului; F_2 — factorul tiosulfatului.

Polimetafosfatul a fost preparat din fosfat de sodiu şi amoniu şi fosfat disodic în proporţie de 20 : 1. Amestecul a fost încălzit timp de trei ore la 650—700°C în capsulă de porţelan şi răcit brusc prin turnarea pe placă de porţelan. Masa sticloasă care rezultă se mojarează, pulberea obţinută putînd fi folosită ca atare. În caz că polimetafosfatul declanşează

reacţia între iodat şi iodură (acest lucru se face de obicei încet), se recomandă să se lucreze cu soluţii 5% polimetafosfat, 10% iodat şi 10% iodură. Se amestecă înainte de întrebuinţare 5 ml iodat, 15 ml iodură şi 30 ml polimetafosfat. După un timp iodul care apare se reduce cu cîteva picături de tiosulfat. Amestecul astfel „neutralizat" se adaugă în flaconul unde s-a efectuat dizolvarea precipitatului de nicheldimetilglioximă şi apoi se titrează iodul apărut.

Eroarea este de ±1%.

III. TITRAREA CU SOLUŢII REDUCĂTOARE

A. TITANOMETRIA

Sărurile titanoase sînt reducători puternici şi pentru sistemul:

$$TiO^{2+} + e + 2H^+ \rightleftharpoons Ti^{3+} + H_2O$$

$E_0 = 0{,}03$ V [133].

Deoarece $E = 0{,}03 + 0{,}058 \lg \frac{[TiO^{2+}][H^+]^2}{[Ti^{3+}]}$, potenţialul redox scade o dată cu scăderea concentraţiei în ioni de hidrogen şi de aceea în soluţii mai slab acide soluţiile de sare titanoasă nu sînt stabile (mai ales la cald), chiar în absenţă de aer (oxigen), fiind oxidate de ionii H^+, astfel [134]:

$$2Ti^{3+} + 2H^+ = 2Ti^{4+} + H_2.$$

Deoarece în soluţii mai slab acide sarea titanoasă hidrolizează cu uşurinţă, creşterea puterii reducătoare a sistemului Ti^{4+}/Ti^{3+} se va putea valorifica numai lucrînd în prezenţă de agenţi complexogeni, de exemplu citrat şi tartrat [135]. În acest mod reducerea, mai ales a substanţelor organice, se poate realiza chiar la rece.

Indicarea sfîrşitului titrării în titanometrie se face de la caz la caz. Astfel, la titrarea Fe^{3+} se foloseşte SCN^-, la titrarea benzochinonei se foloseşte albastrul de metilen sau autoindicarea, în cazul titrării coloranţilor chinoidici care se reduc la leucobaze.

a. Prepararea şi stabilirea titrului soluţiei de sare titanoasă

Pentru obţinerea unei soluţii de sare titanoasă se foloseşte o soluţie de $TiCl_3$ sau de $Ti_2(SO_4)_3$ 15—20%, care se diluează cu HCl *n* pînă la concentraţia dorită. Soluţia astfel obţinută se păstrează în absenţă de aer, deci sub atmosferă inertă (fig. 15).

Soluția de $Ti_2(SO_4)_3$ este mult mai stabilă față de oxigen. Astfel în H_2SO_4 9 *n*, soluția se poate folosi chiar fără atmosferă inertă (H_2, CO_2) [136].

Titrul soluției de Ti^{3+} se poate stabili astfel:

— *Cu ajutorul bicromatului de potasiu* (standard secundar). Se lucrează în modul următor [137]: soluției obținute prin dizolvarea în H_2SO_4 *n* a cantității cîntărite de $K_2Cr_2O_7$ i se adaugă un exces dintr-o soluție netitrată de Fe^{3+}. Are loc reacția:

$$Cr_2O_7^{2-} + 6Fe^{2+} + 14H^+ = 2Cr^{3+} + 6Fe^{3+} + 7H_2O$$

apoi în continuare se titrează Fe^{3+} rezultat, cu soluția de Ti^{3+}.

— *Cu ajutorul sării Mohr sau sulfatului de fier (II) și etilendiamoniu* (standard secundar). Se lucrează în modul următor: soluția sulfurică (*n*) care conține cantitatea cîntărită de Fe^{2+} se oxidează cu o soluție netitrată de $KMnO_4$ pînă la roz slab. Se fierbe 1—2 min, se răcește și se titrează cu Ti^{3+} în prezență de KSCN (10 ml soluție 10%) pînă la decolorare.

Titrul soluției de Ti^{3+} va fi:

$$T = \frac{a \cdot 47{,}90}{n \cdot 392{,}139} \text{ (sare Mohr) sau } T = \frac{a \cdot 47{,}90}{n \cdot 382{,}147} \text{ (sulfat de fier și etilendiamoniu),}$$

în care:

a reprezintă cantitatea, în g de standard de Fe^{2+};

n — mililitri soluției Ti^{3+}.

Sărurile titanoase fiind reducători puternici, soluțiile de Ti^{3+} se păstrează în absență de aer, sub atmosferă inertă de H_2 sau CO_2 (fig. 15). Din același motiv oxigenul din soluția de analizat se elimină cu curent de CO_2 înainte de titrarea cu Ti^{3+}.

b. Determinări cu soluția titanoasă

1. Determinarea fierului. Pentru determinarea fierului se procedează după cum s-a descris la stabilirea titrului soluției titanoase cu soluția ferică [138].

2. Determinarea cuprului. Sărurile titanoase reduc sărurile cuprice după reacția:

$$Cu^{2+} + Ti^{3+} = Cu^+ + Ti^{4+}.$$

Pentru indicarea sfîrșitului titrării se folosește sistemul $Fe^{3+} + SCN^-$ [139]. Se adaugă așadar, puțină sare feroasă și SCN^- (10 ml soluție 10%). Apare astfel echilibrul:

$$Cu^{2+} + Fe^{2+} \rightleftharpoons Cu^+ + Fe^{3+},$$

care este deplasat spre dreapta atît din cauza reacției Fe^{3+} cu SCN^- cît și din cauza reacției Cu^+ cu SCN^-.

Se poate deci scrie:

$$[Cu^{2+} + Fe^{2+} \rightleftharpoons \underbrace{Cu^{+} + Fe^{3+}}_{+\ 7\,SCN^{-}} \downarrow CuSCN + [Fe(SCN)_6]^{3-}$$

La sfîrşitul titrării are loc reacţia:

$$[Fe(SCN)_6]^{3-} + Ti^{3+} = Fe^{2+} + Ti^{4+} + 6SCN^{-},$$

o dată cu decolorarea soluţiei. Avem deci o indicare a sfîrşitului titrării fără consum de reactiv.

Aşadar, ca urmare a reducerii Cu^{2+} la Cu^{+} apare o cantitate echivalentă de Fe^{3+}, care la sfîrşitul titrării după ce Cu^{2+} rămas a fost redus de Ti^{3+}, este redus la Fe^{2+}, o dată cu decolorarea soluţiei.

1 ml soluţie Ti^{3+} 10^{-1} *n* corespunde la 6,3546 mg Cu.

3. **Determinarea nitro-, nitrozo- şi diazoderivaţilor.** În soluţie mai puţin acidă, nitroderivaţii sînt reduşi de către clorura titanoasă pînă la amină după următoarea reacţie:

$$R{-}NO_2 + 6Ti^{3+} + 6H^{+} = R - NH_2 + 6Ti^{4+} + 2H_2O.$$

Se procedează în modul următor [135]: în substanţa de analizat dizolvată se adaugă 30 ml dintr-o soluţie 20% de citrat terţiar de sodiu şi puţin bicarbonat de sodiu. Se trece un curent de CO_2 prin soluţie în scopul îndepărtării oxigenului, după care se adaugă cu încetul un exces dintr-o soluţie titrată de clorură titanoasă pînă la culoarea violetă; se acidulează cu 20 ml HCl conc. şi după 2 min. se titrează excesul de clorură titanoasă cu soluţia ferică în prezenţă de KSCN pînă la slab-roz. În acest timp se trece CO_2 prin soluţie.

Uneori este necesar ca după adaosul soluţiei de Ti^{3+} să se încălzească (50—60°C) timp de 10—30 minute (în atmosferă de CO_2) pentru reducerea completă a nitroderivatului.

În acest mod se poate determina nitrobenzenul, *o*-nitrobenzaldehida, acidul *p*-nitrobenzoic, *m*-dinitrobenzenul, *p*-nitranilina, trinitroglicerina, acidul picric etc. La nevoie nitroderivatul se dizolvă în acid acetic glacial.

În cazul determinării trinitroglicerinei [140] substanţa de analizat (1 g) se dizolvă în alcool metilic, apoi se duce la balon cotat de 1 000 ml. Se ia o cotă-parte, se adaugă 25 ml soluţie de $TiCl_3$ $5 \cdot 10^{-2}$ *n*, se fierbe 10 min, trecînd CO_2, apoi se răceşte şi se titrează excesul de Ti^{3+} cu Fe^{3+}. Are loc reacţia:

$$C_3H_5O_3(NO_2)_3 + 18Ti^{3+} + 18H^{+} = C_3H_5O_3(NH_2)_3 + 18Ti^{4+} + 6H_2O.$$

În acelaşi mod se pot determina şi nitrozoderivaţii şi diazoderivaţii. Are loc reacţia:

$$R{-}NO + 4Ti^{3+} + 4H^+ = R{-}NH_2 + 4Ti^{4+} + H_2O,$$

respectiv:

$$R_1{-}N = N{-}R_2 + 4Ti^{3+} + 4H^+ = R_1{-}NH_2 + R_2{-}NH_2 + 4Ti^{4+}.$$

4. **Determinarea chinonelor** se realizează prin titrare directă în prezenţă de albastru de metilen [141]. Astfel benzochinona se titrează cu $TiCl_3$ pînă la decolorarea indicatorului (reducerea la leucobază). Aceasta este posibil deoarece viteza de reducere a chinonei este mult mai mare decît viteza de reducere a indicatorului. Are loc reacţia:

$$C_6H_4O_2 + 2Ti^{3+} + 2H^+ = C_6H_4(OH)_2 + 2Ti^{4+}.$$

5. **Determinarea coloranţilor chinoidici** este posibilă numai dacă reducerea la leucobază are loc după o stoichiometrie uşor reproductibilă. Se poate titra direct dacă viteza de reacţie este mare, cu autoindicarea sfîrşitului titrării în acest caz. Astfel, se adaugă un exces din soluţia de Ti^{3+}, care se titrează cu Fe^{3+} în prezenţă de SCN^-.

Cantitatea de colorant se calculează după cantitatea de $TiCl_3$ întrebuinţată şi luînd în considerare reacţia redox care a avut loc cu derivatul analizat.

B. SOLUŢIA DE TIOSULFAT DE SODIU

Tiosulfatul este un reducător, după reacţia:

$$2S_2O_3^{2-} - 2e = S_4O_6^{2-}$$

$E_0 = 0{,}22$ V (între pH $= 2 - 9$). Se foloseşte mai ales pentru determinarea iodului în determinările iodometrie.

Pentru prepararea unei soluţii de tiosulfat se întrebuinţează tiosulfatul de sodiu $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$, din care se cîntăreşte cantitatea dorită şi se dizolvă în apă. În vederea conservării se adaugă apoi 0,2 g Na_2CO_3 sau 10 mg HgI_2, ori 100 mg $Hg(CN)_2$ sau 0,5 g KF, pentru 1 l soluţie. Adaosul de 1% alcool amilic menţine neschimbat titrul tiosulfatului de sodiu timp foarte îndelungat (luni de zile).

Titrul nu se stabileşte imediat, deoarece în apă, sub acţiunea acidului carbonic, tiosulfatul poate trece în sulfit după reacţia [142]:

$$Na_2S_2O_3 + H_2CO_3 = NaHSO_3 + NaHCO_3 + S$$

care pentru o moleculă consumă doi echivalenţi de iod ($NaHSO_3 + I_2 + H_2O = NaHSO_4 + 2HI$).

Procesele cărora li se datoreşte instabilitatea soluţiei de tiosulfat sînt mai complicate, de exemplu:

$$S_2O_3^{2-} + 1/2\ O_2 = SO_4 + S \quad [109],$$

$$2S_2O_3^{2-} + 2H^+ + 1/2\ O_2 = S_4O_6^{2-} + H_2O \quad [143],$$

reacţia catalizată de ionii Cu^{2+},

$$2S_2O_3^{2-} + H_2O + 1/2\ O_2 = S_4O_6^{2-} + 2OH^- \quad [144].$$

Unele microorganisme [144, 145] pot descompune de asemenea soluţia de tiosulfat. Alcalinizarea soluţiei cu carbonat de sodiu duce la creşterea stabilităţii soluţiei de tiosulfat. Astfel o soluţie de tiosulfat de sodiu, care conţine Na_2CO_3 0,01%, păstrată în sticlă brună este stabilă timp indelungat (7 ani) [146].

Titrul soluţiei de tiosulfat se stabileşte după una din următoarele metode:

Cu ajutorul iodului. Pentru stabilirea titrului soluţiei de tiosulfat se poate folosi soluţia de iod preparată din iod pur, aşa după cum s-a arătat (p. 402).

Se mai poate pleca şi de la o anumită cantitate de iod purificat prin 2—3 sublimări. În acest scop, într-un tubuşor de cîntărire cu un dop şlefuit se aduc 2—2,5 ml soluţie 20% KI, se cîntăresc la balanţa analitică şi cu o spatulă de porţelan se aduc 0,25—0,40 g iod şi se astupă cu dopul. Are loc reacţia de dizolvare, endotermă.

$$I_2 + KI = K[I_3],$$

din care cauză tubuşorul se răceşte şi se pot condensa vapori de apă. După o aşteptare de 3—5 min, se cîntăreşte şi se aduce tubuşorul într-un flacon, se adaugă apă şi în prezenţa amidonului se titrează cu soluţia de tiosulfat al cărei titru trebuie stabilit.

Are loc reacţia:

$$I_2 + 2Na_2S_2O_3 = 2NaI + Na_2S_4O_6.$$

Titrul soluţiei de tiosulfat se exprimă în iod.

Cu ajutorul substanţelor etalon oxidante. Titrul soluţiei de tiosulfat se mai determină şi cu ajutorul diferitelor substanţe etalon, oxidante, ca:

$$K_2Cr_2O_7,\ KIO_3,\ KIO_3 \cdot HIO_3,\ KBrO_3.$$

Se cîntăreşte o anumită cantitate din substanţă, se aduce într-un flacon, se dizolvă în apă şi se adaugă apoi 1—2 g KI, liberă de iodat. Cantitatea de iodură trebuie să fie de 2—3 ori mai mare decît aceea necesară luînd în considerare cantitatea oxidantului cîntărit, precum şi reacţia care are loc. Se aciduează şi iodul rezultat se titrează cu tiosulfat în prezenţa amidonului.

În cazul folosirii bicromatului are loc următoarea reacţie:

$$K_2Cr_2O_7 + 6KI + 7H_2SO_4 = 3I_2 + Cr_2(SO_4)_3 + 4K_2SO_4 + 7H_2O.$$

Scanned with OKEN Scanner

Reacţia:

$$4KI + O_2 + 2H_2SO_4 = 2I_2 + 2K_2SO_4 + 2H_2O$$

este catalizată de ionii Cr^{3+} şi de aceea virajul indicatorului (amidon) în reacţia iodului cu tiosulfatul nu este stabil.

Pentru a împiedica această acţiune catalitică a sării cromice, se adaugă o soluţie de acid tartric (10 ml soluţie 20%, la 50—100 ml), care formează cu ionii Cr^{3+} un complex stabil. Acelaşi efect îl au şi glicerina, acidul citric şi manita. În aceste condiţii, virajul indicatorului la titrarea iodului este stabil o oră [147].

C. SOLUŢIA DE SULFAT FEROS

Pentru prepararea unei soluţii de sulfat feros se pleacă de la sare Mohr, substanţă titrimetrică ($FeSO_4 \cdot (NH_4)_2SO_4 \cdot 6H_2O$). Se cîntăreşte cantitatea necesară pentru obţinerea unei soluţii de normalitatea dorită şi se aduce într-un balon cotat, în care s-a introdus în prealabil soluţie n de H_2SO_4. Se aduce la semn de asemenea cu o soluţie n de H_2SO_4. Titrul soluţiei se verifică din timp în timp cu ajutorul unei soluţii de permanganat sau de bicromat.

D. SOLUŢIA DE ARSENIT DE SODIU

Soluţia de arsenit este un reducător pentru unii oxidanţi ca iodul, permanganatul, bromatul, sărurile cerice etc. şi se foloseşte în anumite împrejurări pentru determinarea acestora.

Soluţia de arsenit se prepară plecînd de la trioxidul de arsen substanţă etalon, din care se cîntăreşte o anumită cantitate şi se dizolvă pe baie de apă în $NaHCO_3$ şi anume pentru 1 g As_2O_3 se folosesc 2 g bicarbonat (în soluţie). Se transvazează apoi cantitativ într-un balon cotat şi se aduce cu apă la semn.

Titrul soluţiei de arsenit se poate stabili cu ajutorul permanganatului, al iodului, al sulfatului ceric şi al bromatului, după metoda de stabilire a titrului acestor soluţii cu ajutorul trioxidului de arsen.

E. SOLUŢIA DE ACID OXALIC
(oxalat de sodiu)

Acidul oxalic este un reducător, după reacţia:

$$H_2C_2O_4 - 2e = 2CO_2 + 2H^+$$

$E_0 = -0{,}50$ V (calculat).

Se foloseşte pentru titrarea oxidanţilor: permanganat, bioxid de mangan, sare cerică etc. Metodele de determinare ale acestor oxidanţi cu ajutorul soluţiei de acid oxalic s-au descris în capitolele respective fie la stabilirea titrului unora dintre aceste soluţii, fie la determinarea lor.

Pentru prepararea unei soluţii, se pleacă de la acid oxalic. $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$, substanţă etalon, sau de la oxalat de sodiu $Na_2C_2O_4$, substanţă etalon, care după cîntărire se dizolvă în apă într-un balon cotat şi apoi se aduce la semn cu apă.

Pentru a se conserva mai bine, soluţia se acidulează cu H_2SO_4 4*n*. Titrul soluţiei de acid oxalic se verifică din cînd în cînd.

Soluţia de acid oxalic se poate folosi nu numai pentru determinarea oxidanţilor, ci şi pentru determinarea indirectă a unor cationi care formează complecşi stabili cu ionul $C_2O_4^{2-}$.

Determinarea cromului. Soluţiei care conţine mai puţin de 25 mg Cr^{3+} i se adaugă un exces din soluţia de acid oxalic 10^{-1} *m*; se aduce cu apă la 100 ml, apoi se aduce cu H_2SO_4 la *p*H = 2—3. Se fierbe 15 minute pentru formarea complexului $[Cr(C_2O_4)_2(H_2O)_2]^-$, se răceşte la 60°C, se adaugă $MnSO_4$ (5 ml soluţie 10%), 5 ml H_2SO_4 20% şi se titrează cu $KMnO_4$ 10^{-1}. *n*. Eroarea este mai mică decît ± 1%.

În fond această determinare se bazează pe marea diferenţă, dintre viteza de oxidare cu un oxidant (MnO_4^-, Ce^{4+}) a ionului $C_2O_4^{2-}$ din complex (foarte mică) şi a acidului oxalic liber (foarte mare).

Deoarece 1 ion Cr^{3+} protejează 4 echivalenţi de $H_2C_2O_4$, 1 ml $H_2C_2O_4$ 10^{-1} *n* corespunde la 1,2999 mg Cr.

F. SOLUŢIA DE HIDRAZINĂ (HIDRAZINOMETRIA) [148]

În soluţie acidă sau alcalină, hidrazina este un reducător destul de puternic şi reacţionează în modul următor:

— în mediu acid: $N_2H_4 - 4e = N_2 + 4H^+$, $E_0 = -0{,}23$ V şi

— în mediu alcalin: $N_2H_4 - 3e + 4OH^- = N_2 + 4H_2O$.

Potenţialul normal depinde, desigur, de *p*H. Astfel, în HCl 1*n*, $E_0 = 0{,}65$ V, în soluţie de NaOH 5%, $E_0 = -0{,}55$, V, în soluţie de $NaHCO_3$ [149].

Trebuie menţionat că şi derivaţii hidrazinei sînt reducători, ceva mai slabi decît hidrazina.

a. Prepararea şi stabilirea titrului soluţiei de hidrazină

De fapt nu se foloseşte soluţia de bază liberă, deoarece este instabilă şi de aceea se lucrează cu sulfat $N_2H_4 \cdot H_2SO_4$ sau clorhidrat $N_2H_4 \cdot HCl$. Soluţiile astfel obţinute sînt stabile 3 luni.

Sulfatul este o substanţă titrimetrică ($M = 130{,}123$), care se obţine uşor prin recristalizare din apă şi uscare la 150°C şi deci se poate folosi

pentru a obține soluții cu titru cunoscut (standard primar). Dacă este necesară titrarea, sau dacă se folosește clorhirdratul stabilirea titrului se face în mai multe moduri.

— *Cu ajutorul bromatului de potasiu*, $M = 167{,}004$

Se lucrează cu o soluție de $KBrO_3$, obținută prin cîntărirea substanței și dizolvarea în apă la balon cotat. Soluția de sulfat sau clorhidrat de hidrazină se acidulează cu HCl pînă la o concentrație de 20%, se adaugă, 0,5 g KBr și se titrează în prezență de metiloranj (3 picături soluție apoasă 0,1%), pînă la trecerea culorii de la roșu la galben pal, sau în prezență de indigo (soluție sulfurică 0,22%), pînă la decolorare. Au loc reacțiile:

$$3N_2H_4 + 2KBrO_3 = 3N_2 + 2KBr + 6H_2O.$$

$$KBrO_3 + 5KBr + 6HCl = 3Br_2 + 6KCl + 3H_2O$$

Pentru indicarea sfîrșitului titrării se pot folosi și alți indicatori reversibili, ca: albastru-xilenol (2 picături soluție 0,1% în alcool de 20%) și galben de dimetil (2 picături soluție 0,1% în alcool de 90%). La sfîrșitul titrării, soluția de culoare roșie-violacee se decolorează.

Pentru indicarea sfîrșitului titrării se poate folosi și soluția de I_2 + amidon (1 picătură soluție alcalină 10^{-1} *n* I_2 + 1 ml soluție apoasă 0,5% amidon) [150]. În acest caz, concentrația acidului clorhidric va fi 1 *n* și se titrează pînă la decolorarea soluției din cauza reacției: $I_2 + Br_2 = 2IBr$.

Stabilirea titrului hidrazinei cu $KBrO_3$ se poate efectua și în prezența sistemului ICl (5 ml soluție $2 \cdot 10^{-2}$ *m*) și a cloroformului (5 ml). Se titrează în soluție clorhidrică 3—4 *n* pînă la trecerea culorii cloroformului de la violet (I_2) la galben pal (ICl).

În acest caz, de fapt, hidrazina este oxidată de ICl, după reacția:

$$N_2H_4 + 4I^+ = N_2 + 2I_2 + 4H^+,$$

apoi iodul este reoxidat la ICl:

$$I_2 + Br_2 = 2I^+ + 2Br^-$$

(Br_2 rezultă în reacția ce are loc cu viteză mare: $5Br^- + BrO_3^- + 6H^+ = 3Br_2 + 2H_2O$).

Titrul soluției de hidrazină, exprimat în N_2H_4, va fi:

$$T = \frac{n_1 \cdot T_1 \cdot 8{,}011}{n \cdot 27{,}835}$$

în care:

n reprezintă numărul de mililitri soluție de hidrazină
n_1 — mililitri $KBrO_3$;
T_1 — titrul soluției de $KBrO_3$.

— *Cu ajutorul soluției de iod.* Iodul este redus de hidrazină după reacția lentă:

$$N_2H_4 + 2I_2 = N_2 + 4HI$$

şi se lucrează la $pH = 7,0 - 7,4$ realizat cu ajutorul bicarbonatului de sodiu. Soluţia care conţine o cantitate cîntărită de iod resublimat, sau din KI cu KIO_3 prin acidulare cu HCl (cantitate cunoscută de KIO_3) se aduce la $pH = 7,4$ prin adaos de $NaHCO_3$ (0,5 — 1,0 g pentru 25 ml soluţie 10^{-1} *n* de hidrazină), apoi se titrează cu soluţia de sare de hidrazină în prezenţă de amidon pînă la decolorare. Înainte de punctul de echivalenţă, reacţia fiind mai lentă, soluţia se adaugă în picături.

Titrul soluţiei de hidrazină, exprimat în N_2H_4, va fi:

$$T = \frac{a \cdot 8,011}{n \cdot 126,9044},$$

în care:

a reprezintă cantitatea de iod, în g;
n — mililitri soluţie sare de hidrazină.

b. Determinări cu soluţia de hidrazină

1. **Determinarea bromatului şi iodului** se face în modul descris la stabilirea titrului soluţiei sării de hidrazină cu bromat, respectiv cu iod. Rezultă, aşadar, că existînd posibilitatea titrării iodului cu hidrazină, soluţia sării de hidrazină se poate folosi în locul tiosulfatului pentru determinarea indirectă a tuturor substanţelor care oxidează I^- la I_2 după o stoichiometrie precisă şi uşor reproductibilă (oxidanţii), precum şi a tuturor substanţelor care reduc I_2 la I^- (reducătorii) [112].

2. **Determinarea bromului.** În soluţie acidă, bromul oxidează hidrazina cu viteză mare, după reacţia:

$$N_2H_4 + 2Br_2 = N_2 + 4HBr.$$

Titrarea se efectuează în HCl *n* şi în prezenţă de iod şi amidon, pînă la colorarea soluţiei în albastru. Au loc următoarele reacţii:

$$Br_2 + I_2 + 2HCl = 2Br^- + 2H^+ + 2ICl$$

$$4ICl + N_2H_4 = N_2 + 2I_2 + 4H^+.$$

Are deci loc o indicare a sfîrşitului titrării fără consum de reactiv.

1 ml soluţie de hidrazină 10^{-1} *n* corespunde la 7,9904 mg Br.

3. **Determinarea hipocloriţilor şi hipobromiţilor** În mediu alcalin, hipocloriţii şi hipobromiţii sînt reduşi de hidrazină după reacţia:

$$N_2H_4 + 2ClO^- = N_2 + 2H_2O + 2Cl^-.$$

Scanned with OKEN Scanner

Titrarea se efectuează la pH = 8 — 13, în soluţie de NaOH şi în prezenţă de lucigenină (dimetildiacrilnitrat), indicator redox de luminescenţă, 1 ml soluţie apoasă 1% [151]. Dacă soluţia este prea alcalină (pH > 13) sau prea puţin alcalină (pH < 8), luminescenţa indicatorului nu este stinsă. În acest caz se adaugă HCl, respectiv NaOH, pînă la stingerea luminescenţei. Se titrează apoi cu soluţia sării hidrazinice pînă la apariţia unei luminescenţe persistente.

Titrarea se efectuează la întuneric şi numai după ce ochiul s-a adaptat acestor condiţii (5 min).

4. Determinarea indirectă a reducătorilor care sînt oxidaţi de brom sau hipobromiţi, după o stoichiometrie precisă şi în condiţii de lucru uşor reproductibile, se poate efectua hidrazinometric. De fapt nu se lucrează cu o soluţie de Br_2, ci cu una de $KBrO_3 + KBr$. Soluţia reducătorului se acidulează, apoi i se adaugă un exces din soluţia de $KBrO_3 + KBr$ cu titrul stabilit în $KBrO_3$. Rezultă brom în exces, care se poate titra cu sulfat de hidrazină în condiţiile descrise (soluţia de hidrazină se află în flaconul de titrare sau, mai bine, se adaugă un exces din soluţia de hidrazină, care se titrează apoi cu bromat).

Există şi posibilitatea titrării excesului de brom în mediu alcalin direct cu hidrazină, în prezenţă de lucigenină, în modul descris. Este necesar însă în acest caz ca produsul rezultat prin interacţiunea în mediu acid a bromului cu substanţa de determinat să nu stînjenească într-un mod oarecare această titrare.

G. SOLUŢIA DE HIDROCHINONĂ (HIDROCHINONOMETRIA) [152]

Hidrochinona este un reducător şi funcţionează după reacţia:

$$C_6H_4O_2 + 2e + 2H^+ \rightleftharpoons C_6H_4(OH)_2,$$

pentru care $E_0 = 0{,}68$ V, încît se poate scrie:

$$E = 0{,}68 + 0{,}029 \lg \frac{[C_6H_4O_2][H^+]^2}{[C_6H_4(OH)_2]}.$$

Indicarea sfîrşitului titrării în titrimetria cu hidrochinonă se realizează cu ajutorul indicatorilor redox: benzidina, toluidina, defenilamina, o-dianisidina, feroina etc.

a. Prepararea şi stabilirea titrului unei soluţii de hidrochinonă

Pentru obţinerea unei soluţii cu titru cunoscut se poate folosi hidrochinona purificată prin sublimare (standard primar, $M = 110{,}114$) care se dizolvă în soluţie caldă de HCl 1% într-un pahar. Se răceşte la tempe-

Scanned with OKEN Scanner

ratura camerei, se transvazează cantitativ într-un balon cotat şi se completează cu apă la semn.

Dacă este necesar, titrul soluţiei de hidrochinonă se stabileşte în mai multe moduri, şi anume:

— *Cu ajutorul bicromatului* Se lucrează întocmai ca la determinarea hidrochinonei cu bicromat (p. 368) [39].

Titrul soluţiei de hidrochinonă va fi:

$$T = \frac{a \cdot 55{,}057}{n \cdot 49{,}032},$$

în care:

a reprezintă cantitatea de bicromat, iar
n — mililitri soluţie de hidrochinonă.

— *Cu ajutorul sulfatului de ceriu (IV) şi etilendiamoniu.* Această substanţă (p. 388) se obţine destul de uşor şi se poate folosi ca standard secundar la stabilirea titrului soluţiei de hidrochinonă. Se lucrează în modul următor: soluţia de sare cerică se acidulează cu H_2SO_4 pînă la concentraţia 20% apoi se titrează cu soluţia de hidrochinonă în prezenţă de difenilamină (soluţie sulfurică 0,1%), pînă la trecerea culorii de al albastru la galben [152].

Are loc reacţia:

$$C_6H_4(OH)_2 + 2Ce^{4+} + C_6H_4O_2 + 2Ce^{3+} + 2H^+,$$

iar titrul soluţiei de hidrochinonă va fi:

$$T = \frac{a \cdot 55{,}057}{n \cdot 774{,}705}.$$

Titrarea se poate efectua şi în prezenţă de Cu-ftalocianină, feroină sau roşu de metil, în soluţie de acid sulfuric n (p. 388).

— *Cu ajutorul iodului.* Iodul oxidează hidrochinona după reacţia:

$$C_6H_4(OH)_2 + \tfrac{1}{2}I_2 = C_6H_4O_2 + 2I^- + 2H^+.$$

a cărei viteză este însă mică în mediu acid. Numai la pH 6 — 8 viteza reacţiei este suficient de mare pentru a putea fi folosită la o titrare directă. Se lucrează în modul următor [152]: soluţia care conţine o cantitate cunoscută de iod (iod resublimat cîntărit sau rezultat din reacţia KIO_3 + + KI + HCl) se aduce la pH = 8, prin adaos de $NaHCO_3$ (2 g pentru 50 ml soluţie). Se titrează apoi în prezenţă de amidon pînă la schimbarea culorii soluţiei de la albastru la galben.

Titrul soluţiei de hidrochinonă va fi:

$$T = \frac{a \cdot 55{,}057}{n \cdot 126{,}9044}.$$

Soluția de hidrochinonă este destul de stabilă în mediu slab acid (HCl sau H_2SO_4). În contact cu aerul și la lumină se închide la culoare (chinona), dar aceasta nu aduce cu sine timp de 7 săptămîni o modificare a titrului soluții 10^{-1} — 10^{-2} *n*. Folosirea acestei soluții pentru titrări de reducere prezintă deci unele avantaje față de alte soluții reducătoare.

b. Determinări cu ajutorul soluției de hidrochinonă

1. Determinarea cromatului (bicromatului). Soluției de bicromat i se adaugă H_2SO_4 pînă la concentrația de 20% sau HCl pînă la concentrația de 15% și se titrează în prezență de difenilamină, în picături și agitînd. La început soluția se colorează în albastru violet, iar la punctul de echivalență, culoarea trece la vedere-închis.

1 ml soluție de hidrochinonă 10^{-1} *n* corespunde la 1,7332 mg Cr.

Ni^{2+}, Co^{2+}, Mn^{2+}, Pb^{2+}, Ti^{4+}, Cu^{2+}, Zn^{2+}, Cd^{2+}, Al^{3+}, Mg^{2+} WO_4^{2-}, Se, Te nu deranjează. Fe^{3+} în cantități mai mari deranjează, deoarece colorează soluția, și de aceea se complexează cu H_3PO_4 (2—5 ml soluție cu $d = 1{,}7$).

2. Determinarea ceriului. Titrarea se efectuează în aceleași condiții în care s-a stabilit titrul soluției de hidrochinonă cu standardul ceric.

1 ml soluție de hidrochinonă 10^{-1} *n* corespunde la 14,012 mg Ce.

3. Determinarea vanadiului. Vanadatul este redus de hidrochinonă în mediu acid după reacția:

$$2VO_3^- + C_6H_4(OH)_2 + 6H^+ = 2VO^{2+} + C_2H_4O_2 + 4H_2O.$$

Titrarea se efectuează în soluție sufurică 20% și în prezență de defenilamină pînă la trecerea culorii de la albastru-violet la albastru -deschis [152]. Formarea sării de vanadiu de culoare albastră nu stînjenește virajul și se poate titra chiar cu soluții 10^{-2} *n* de hidrochinonă.

Ce^{4+} deranjează și de aceea se complexează cu NaF. Ni^{2+}, Co^{2+}, Cu^{2+}, Mn^{2+}, WO_4^{2-} Ti^{4+} nu deranjează. Cantități mai mari de Fe^{3+} deranjează colorînd soluția și de aceea se complexează cu H_3PO_4 (2—5 ml soluție cu $d = 1{,}7$),

1 ml soluție de hidrochinonă 10^{-1} *n* corespunde la 5,0942 mg V.

4. Determinarea MnO_2 și PbO_2 [153]. Determinarea se bazează pe reducerea MnO_2 sau Mn_2O_3 cu un exces dintr-o soluție de hidrochinonă, care apoi se retitrează cu Ce^{4+}. Se lucrează în modul următor: substanței solide cîntărite (20—100 mg) și aduse într-un flacon i se adaugă un exces dintr-o soluție de hidrochinonă 10^{-1} *n* și 10 ml H_2SO_4 2 *n* (în cazul PbO_2 se adaugă 10 ml CH_3COOH 5%). Se astupă flaconul și se agită pînă la dizolvarea probei (5—10 min), apoi se titrează excesul de hidrochinonă cu Ce^{4+}, în prezență de feroină pînă la trecerea culorii la galben.

Scanned with OKEN Scanner

Excesul de hidrochinonă se poate titra, în cazul MnO_2 şi Mn_2O_3 şi cu bircromat în prezenţă de difenilamină.

Fe^{3+} şi Cu^{2+} nu deranjează.

5. Determinarea ceriului (IV) în amestec cu alţi oxidanţi [154]. *Principiul metodei.* În amestec cu alţi oxidanţi Ce^{4+} nu poate fi titrat direct cu hidrochinonă şi de aceea în acest caz se procedează la o determinare indirectă, bazată pe oxidarea Mn^{2+} la MnO_2. Are loc reacţia:

$$Mn^{2+} + 2Ce^{4+} + 3H_2O = H_2MnO_3 + 2Ce^{3+} + 4H^+.$$

Bioxidul de mangan rezultat se separă prin filtrare şi se determină cu hidrochinonă în modul cunoscut.

Modul de lucru. Soluţiei care conţine 50 — 200 mg Ce^{4+} i se potriveşte conţinutul de H_2SO_4 la o concentraţie de 0,2 — 0,4 *n*, apoi pentru 20 ml i se adaugă 20 ml soluţie saturată de K_2SO_4. Se încălzeşte la fierbere şi se adaugă 20 ml $MnSO_4$ 10^{-1} *n*. După fierbere se răceşte şi se filtrează precipitatul de H_2MnO_3. Se spală de 3—4 ori cu o soluţie de H_4SO_4 10^{-1} *n*, apoi se sparge hîrtia de filtru şi cu cît mai puţină apă se aduce precipitatul în acelaşi pahar în care a avut loc oxidarea Mn^{2+} cu Ce^{4+}. În continuare, precipitatul de pe filtru, pentru a fi dizolvat, se spală alternativ cu H_2SO_4 4 *n* şi o soluţie 10^{-1} *n* de hidrochinonă, al cărei volum va fi exact măsurat (10—15 ml). Lichidul se prinde în paharul în care se află precipitatul de H_2MnO_3. La urmă se spală cu apă, se agită paharul pentru dizolvarea precipitatului, apoi se diluează, încît concentraţia în H_2SO_4 să fie 2 *n*. Se titrează repede excesul de hidrochinonă cu $Ce(SO_4)_2$, în prezenţă de feroină, pînă la trecerea culorii la galben (culoarea chinonei).

1 ml soluţie 10^{-1} *n* de hidrochinonă corespunde la 14,012 mg Ce.

6. Determinarea persulfatului. Persulfatul este redus de hidrochinonă după reacţia lentă:

$$S_2O_8^{2-} + C_6H_4(OH)_2 = 2SO_4^{2-} + C_6H_4O_2 + 2H^+.$$

Viteza reacţiei creşte în prezenţa ionilor Ag^+ şi la cald, fără a fi însă suficient de mare pentru o titrare directă. De aceea se lucrează cu un exces din soluţia de hidrochinonă în modul următor [155]: soluţiei care conţine 10— — 50 mg persulfat în 10 ml apă i se adaugă 1 ml $AgNO_3$ 0,25%, 5 ml H_2SO_4 20% şi 5—10 ml soluţie 10^{-1} *n* de hidrochinonă. Se aduce la fierbere, apoi se răceşte la temperatura camerei şi se titrează excesul de hidrochinonă cu $Ce(SO_4)_2$ în prezenţă de difenilamină, pînă la trecerea culorii de la galben la albastru.

7. Determinarea indirectă a sulfatului. Metoda se bazează pe titrarea cromatului, care rezultă în următoarea reacţie de dublu schimb:

$$BaCrO_4 + SO_4^{2-} = BaSO_4 + CrO_4^{2-}$$

Condiţiile realizării acestei reacţii sînt descrise la p. 419.

Scanned with OKEN Scanner

În filtrat se determină CrO_4^{2-} în modul descris la stabilirea titrului soluției de hidrochinonă cu bicromat (p. 433).

1 ml hidrochinonă 10^{-1} *n* corespunde la 3,2022 mg SO_4^{2-}.

H. SOLUȚIA DE METILORANJ (HELIANTOMETRIA)

Pentru prepararea unei soluții de metiloranj se pleacă de la substanța indicator obișnuită, prin dizolvare în apă. Soluția este stabilă pînă la 2 luni.

1. **Determinarea hipocloritului.** În mediu de H_2SO_4, hipocloritul este redus la Cl^- o dată cu trecerea culorii de la roșu la galben pal [156, 157].

Modul de lucru. Soluția de metiloranj acidulată cu H_2SO_4 pînă la concentrația de 10^{-1} *n* se încălzește la 70—80°C și se titrează cu soluția de hipoclorit de analizat. Punctul de echivalență se recunoaște prin trecerea culorii de la roșu la galben pal. Titrul soluției de metiloranj exprimat în clor (Cl_2) se stabilește cu o soluție de hipoclorit al cărei titru a fost în prealabil stabilit pe cale iodometrică. În acest scop soluției de hipoclorit i se adaugă un exces dintr-o soluție de KI, se acidulează cu acid acetic pînă la $pH \approx 3$. Are loc următoarea reacție:

$$ClO^- + 2I^- + 2CH_3COOH = I_2 + Cl^- + H_2O + 2CH_3COO^-.$$

Iodul rezultat se titrează cu tiosulfat.

Reducerea hipocloritului cu metiloranj are loc integral pînă la Cl^-. După reducerea cu metiloranj, cantitatea de Cl^- determinată argentometric este identică cu aceea obținută și determinată tot argentometric, după reducerea cu H_2O_2, după reacția:

$$ClO^- + H_2O_2 = Cl^- + H_2O + O_2.$$

Problema determinării heliantometrice a hipocloriților se pune atunci cînd în aceeași soluție este necesară și determinarea Cl^- și a ClO^-. În acest scop, pe o probă se determină hipocloritul cu metiloranj, iar în continuare se determnină Cl^- total. Prin diferență se calculează cantitatea de Cl^- inițial existentă.

Dacă este necesară și determinarea ClO_3^-, atunci în mediu neutru sau alcalin, cu $FeSO_4$ se reduce la Cl^- atît ClO^- cît și ClO_3^-. După adaosul de $FeSO_4$ într-un exces de patru ori față de cel teoretic, se încălzește 2—3 min la 80—90°C, apoi se dizolvă precipitatul de $Fe(OH)_3$ și $Fe(OH)_2$ în HNO_3. Se îndepărtează gazele nitroase și după răcire se determină Cl^- total. ClO_3^- se calculează prin scăderea sumei Cl^- din $ClO^- + Cl^-$ inițială, din Cl^- total.

2. **Determinarea cromatului** [158]. În soluție slab acidă (tampon fosfat), sub acțiunea luminii și în prezență de catalizator (Fe^{3+}), metiloranjul este oxidat de cromat la un produs incolor. În soluție se mai adaugă și oxidat, de sodiu pentru complexarea și menținerea în soluție a Cr^{3+}.

Scanned with OKEN Scanner

Modul de lucru. Soluţiei de cromat aprox. 10^{-3} *n* i se adaugă pentru 1 ml, 0,5 ml H_3PO_4 $d = 1,7$, 0,1 ml ($FeCl_3$ 3%, (5 g $FeCl_3 \cdot 6H_2O$, în 10 ml HCl apoi se diluează la 100 ml), 1 ml Na_2CO_3 10% şi 0,5 ml soluţie saturată de $Na_2C_2O_4$. Se diluează cu apă la 10 ml si se titrează în picături cu soluţia de metiloranj. După fiecare 3—4 picături de metiloranj flaconul se ţine la 20—30 cm de un bec electric. La sfîrşitul titrării culoarea trece de la verde-gălbui la roz.

Titrul soluţiei de metiloranj se stabileşte în aceleaşi condiţii, cu o soluţie de $K_2Cr_2O_7$, obţinută din substanţa etalon la balon cotat, şi deoarece stoichiometria reacţiei depinde mult de intensitatea lumiinii şi de volumul soluţiei, aceşti factori se vor menţine cît se poate de identici.

Se pot titra astfel cantităţi foarte mici de bicromat (1 ml soluţie 10^{-3} *n*), existînd deci posibilitatea determinării indirecte a unor reducători care se oxidează cu un exces dintr-o soluţie titrată de $K_2Cr_2O_7$, ca de exemplu, Fe^{2+}.

3. **Determinarea manganului** [159], se bazează pe oxidarea prealabilă a ionului Mn^{2+} la MnO_4^- cu $S_2O_8^{2-}$ în prezenţă de Ag^+ în soluţie de H_2SO_4 0,1 — 1 *n*. Soluţia se tratează în continuare cu KBr cînd are loc reacţia:

$$2\ MnO_4^- + 10Br^- + 16H^+ = 5Br_2 + 2Mn^{2+} + 8H_2O,$$

iar bromul rezultat se titrează cu metiloranj pînă la roz.

Metoda se poate aplica şi pentru determinarea Mn^{2+} din fonte şi oţeluri, mai ales că prezenţa cromului şi vanadiului nu deranjează în condiţiile descrise (H_2SO_4 0,1 — 1 *n*).

BIBLIOGRAFIE

1. P. S. Tutundzic, Analyt. Chim. Acta, *8*, 168 (1953).
2. V. S. Sîrokomski şi V. B. Avilov, Zavodskaya Lab., *14*, 1151 (1948).
3. V. S. Sîrokomski, E. K. Silaeva şi V. B. Avilov, Zavodskaya Lab., *15*, 896 (1949).
4. G. G. Walden, L. P. Hammett şi R. P. Chapman, J. Amer. Chem. Soc., 53, 3098 (1931) 55, 2469 (1933).
5. G. F. Smith şi F. P. Richter, Ind. Eng. Chem. Anal. Ed., *16*, 580 (144).
6. G. Charlot, Bull. Soc. Chim. France, *1939*, 970, 1447.
7. F. Cramer, Chem. Ber., *87*, 806 (1954).
8. F. Cramer şi G. M. Elschnig, Chem. Ber., *89*, 1 (1956).
9. S. Györy, Z. analyt. Chem. *32*, 415 (1893).
10. C. Liteanu şi I. Máthé, Rev. Chim. (Bucureşti), *8*, 540 (1957).
11. C. Liteanu şi I. Máthé, Studii şi Cercetări Şti. Chim., Fil. Iaşi, *8*, 33 (1957).
12. V. P. Rao şi A. Suryanarayana, Z. analyt. Chem., *191*, 200 (1962).

Scanned with OKEN Scanner

13. L. Szebellédy şi W. Madis, Mikrochim. Acta. *1937* 226.
14. W. M. Clark şi B. Cohen, Public Health Rept. (U.S), *38*, 933 (1923), după D. J. G. Ives şi G. J. Janz, *Reference Electrodes*, Acad. Press, New York, 1961, p. 479.
15. I. G. Murgulescu, Bull. Sci. et Tech. Polit. Timişoara, *13*, 69 (1948).
16. H. Jörgensen, Redox malinger, Gjellerup, Copenhagen 1945, după I. Inczédy. Period. Polytech. Chem. Eng. (Budapest) *14*, 131 (1970).
17. H. N. Morse, A. J. Hopkins şi M. S. Walker, Amer. Chem. J., *18*, 408 (1896).
18. N. A. Gibson şi N. A. White, Analyt. Chim. Acta, *12*, 115 (1955).
19. J. K. Gupta şi S. Gosh, Z. physik Chem., *210*, 1 (1959).
20. F. Margueritte, Ann. chim et phys., *18*, 244 (1846).
21. C. Zimmermann, Ann., *213*, 305 (1882).
22. C. Reinhardt, Chem. Ztg., *13*, 323 (1889).
23. K. M. Somasundarum şi C. V. Suryanarayana, Z. anorg. Chem. *227*, 181 (1954).
24. K. M. Somasundaram şi C. V. Suryanarayana, J. Indian Chem. Soc., *32*, 45 (1955).
25. I. M. Kolthoff, Dic *Massanalyse*, II Bd., Springer-Verlag, Berlin, 1928, p 324
26. M. T. Beck şi I. Seres, Chemist-Analyst, *50*, 48 (1961).
27. L. S. A. Dikshitulu, G. G. Rao, Z. analyt. Chem., *189*, 421 (1962).
28. G. Deshmukh şi M. K. Joshi, Z. analit. Chem., *142*, 275 (1954).
29. C. Liteanu şi V. Rusu, Stud. Univ. Babeş-Bolyai, Chem. *10*, 99 (1965).
30. J. Volhard, Ann., *198*, 318 (1879).
31. W. M. Fischer, Z. analyt. Chem., *48*, 751 (1909).
32. B. Reinitzer şi P. Conrath, Z. analyt. Chem., *68*, 81 (1926).
33. H. Stamm, Angew. Chem., *47*, 791 (1934).
34. H. Stamm, În *Neuere massanalytische Methoden*; W. Böttger (Hgb), Enke-Verlag, Stuttgart, 1937, p. 56.
35. idem, p. 57
36. F. Penny, Chemical Gaz., 8, 330 (1850), după F. Szabadváry, *Geschichte der analytischen Chemie*, Akad. Kiadó, Budapest, 1966, p. 242.
37. J. Knop, Z. analyt. Chem., *63*, 96 (1923).
38. B. Singh, B. C. Verma, Z. analyt. Chem., *196*, 432 (1963).
39. I. M. Kolthoff, Rec. Trav. Chim., *45*, 745 (1926).
40. J. F. Guymon şi E. A. Crowell, J. Asoc. off. agric. Chemists, *42*, 393 (1959).
41. R. Uzel, Coll. Chem. Czech. Chem. Comm., *7*, 380 (1935).
42. E. Schulek şi P. Rozsa, Z. analyt. Chem., *115*, 185 (1939).
43. L. Szebellédy şi K. Sik, Z. analyt. Chem., *108*, 81 (1937).
44. C. Liteanu şi Al. Şuteu, Zhur. analit. Khim., *23*, 445 (1968).
45. L. Szekeres, E. Sugár şi E. Pap, Z. analyt. Chem., *159*, 418 (1958).
46. G. Osterheld şi P. Honegger, Helv. Chim. Acta *2*, 398 (1919).
47. R. Berg, Z. analyt. Chem., *69*, 1 (1926).
48. M. K. Joshi, Z. analyt. Chem., *157*, 192 (1957).
49. I. M. Kolthoff, J. Amer. Chem. Soc., *46*, 2011 (1924).
50. J. Vulterin, Coll. Czech. Chem. Comm., *28*, 1391 (1963).
51. W. Hovorka, Coll. Czech. Chem. Comm., *2*, 559 (1930); *3*, 285 (1931).
52. I. M. Kolthoff, Z. analyt. Chem., *60*, 403 (1921).

Scanned with OKEN Scanner

53. S. Bugarski, Z. anorg. Chem., *10*, 387 (1895).
54. G. S. Smith, J. Chem. Soc., *1935*, 1325.
55. F. Salzer, Z. analyt. Chem., *146*, 260 (1955).
56. L. W. Andrews, Z. anorg. Chem., *36*, 76 (1903); J. Amer. Chem. Soc., *25* 756 (1903).
57. R. Lang, Z. analyt. Chem., *106*, 121 (1936).
58. R. Lang, Z. anorg. Chem., *122*, 332 (1922); *142*, 229 (1925); *142*, 280 (1925); *144*, 75 (1925).
59. R. Berg, Z. analyt. Chem., *68* 369 (1926).
60. E. Schulek și K. Burger, Pharm. Zentralhalle, *98*, 242 (1959).
61. G. H. Heisig, J. Amer. Chem. Soc., *50*, 1687 (1928).
62. R. Belcher și S. I. Clark, Analyt. Chim. Acta, *4*, 580 (1950).
63. R. A. Penneman și L. F. Audrieth, Analyt. Chem., *20*, 1058 (1948).
64. A. P. Domleo, J. Pharmacy Pharmacol., *5*, 117 (1953).
65. E. W. Hammock, D. Beavon și E. H. Swift, Analyt. Chem. *21*, 970 (1949).
66. V. S. Sirokomski și L. I. Antropov, Zavodskaya Lab., *9*, 818 (1940).
67. G. G. Rao și T. P. Sastri, Z. analyt. Chem., *167*, 1 (1959).
68. V. S. Sirokomski și V. V. Stiepin, Zavodskaya Lab., *5*, 144 (1936).
69. V. P. Rao, D. Murty și G. G. Rao, Z. analyt. Chem., *147*, 161 (1955).
70. G. G. Rao și M. Suryanarayana, Z. analyt. Chem. *169*, 161 (1959).
71. B. Singh și R. Singh, Analyt. Chim. Acta, *10*, 408 (1954).
72. K. B. Rao, Z. analyt. Chem., *155*, 195 (1959).
73. D. M. West și D. A. Skoog, Analyt. Chem., *31*, 586 (1959).
74. G. G. Rao, V. P. Rao și M. N. Sastri, Current Sci (India), *18*, 381 (1949).
75. I. M. Koltohff și R. Belcher, *Volumetric Analysis* III, Intersicence Publ. New York, 1957, p. 122.
76. B. Singh și S. Singh, Analyt. Chim. Acta, *14*, 109 (1956).
77. H. Willard și P. Young, J. Amer. chem. Soc. *50*, 1322 (1928); *55*, 3260 (1933).
78. J. Corpel și F. Regnaud, Analyt. Chim. Acta, *27*, 36 (1962)
79. L. Lange și A. Petzold, Z. analyt. Chem., *150*, 24 (1956).
80. K. B. Rao, Rec. Trav. chim. *84*, 71 (1965).
81. S. Singh și J. S. Siefker, Analyt. Chim. Acta, *27*, 489 (1962).
82. D. Lewis, Ind. Eng. Chem. Analyt. Ed., *8*, 199 (1936).
83. G. G. Rao și T. P. Sastri, Z. analyt. Chem., *163*, 263 (1958).
84. O. Juhlin, Z. analyt. Chem. *113*, 339 (1938).
85. W. F. Koppeschaar, Z. analyt. Chem., *15*, 223 (1876).
86. A. R. Day și W. D. Taggart, Ind. Eng. Chem. 20, 545 (1928).
87. R. Berg, Pharm. Ztg., *71*, 1542 (1926).
88. R. Berg, *Die analytische Verwendung von -o-Oxychinolin (Oxin) und seinen Derivaten* 2 Aufl., Enke-Verlag, Stuttgart, 1938.
89. J. M. Bailey și W. J. Whelan, J. Biol. Chem., *236*, 969 (1961).
90. J. O. Meditsch, Analyt. Chim. Acta, *31*, 286 (1964).
91. L. Erdey, E. Bodor și M. Pápay, Acta chim. Acad. Sci Hung. *5*, 235 (1955).
92. E. W. Washburn, J. Amer. Chem. Soc., *30*, 31 (1908).
93. I. M. Kolthoff, Z. analyt. Chem., *60*, 451 (1921).

Scanned with OKEN Scanner

94. O. Ruff şi W. Jeroch, Ber. dtsch. Chem. Ges., *38*, 409 (1905).
95. A. Kurtenacker şi R. Wollak, Z. anorg. Chem., *161*, 201 (1927).
96. J. Messner şi F. Stadlmayr, *Analytische Chemie der Sauerstoff-sauren der Schwefels (A. Kurtenacker)*. Enke-Verlag, Stuttgart, 1938, p. 172.
97. I. M. Kolthoff, die *Massanalyse*. II. Teil, Springer-Verlag, 1928, p. 387.
98. E. Rupp, Arch. Pharm. *241*, 328 (1903); *243*, 458 (1905).
99. A. Schwicker, Z. analyt. Chem. *77*, 278 (1929).
100. R. Stollé, J. prakt. Chem., *66*, 332 (1902).
101. W. C. Bray şi E. J. Cuy, J. Amer Chem. Soc., *46*, 858 (1924).
102. P. D. Bartlett, J. Amer. Chem. Soc., *54*, 2853 (1932).
103. T. Canback, J. Pharmacy, *4*, 407 (1952).
104. G. Romijn, Z. analyt. Chem., *36*, 18 (1897); *39*, 60 (1900).
105. J. Messinger, Ber dtsch. chem. Ges., *21*, 3366 (1888).
106. A. Contat, Chem. Ztg., 22, 298 (1898); H. Göckel, Z. angew. Chem,. 13, 620 1899).
107. I. M. Kolthoff, Z. analyt. Chem., *60*, 452 (1921).
108. E. Rupp, Arch. Pharm., *243*, 300 (1905); Ber. dtsch. chem. Ges., *39*, 3702 (1906); *40*, 3276 (1907).
109. G. Topf, Z. analyt. Chem., *26*, 137 (1887).
110. I. M. Kolthoff, Z. analyt. Chem., *60*, 341 (1921).
111. B. Manohin, G. Kabadadse şi M. Crowden, Analyst, *81*, 730 (1956).
112. K. S. Panwar, N. K. Mathur şi S. P. Rao, Analyt. Chim. Acta, *24*, 541 (1961).
113. I. M. Kolthoff, Pharm. Weekblad, *56*, 1322 (1919); *58*, 727 (1921).
114. I. M. Kolthoff, Z. analyt. Chem., *59*, 401 (1920).
115. E. Elserman şi G. Wunderlich, Z. analyt. Chem. *134*, 96 (1951).
116. C. Liteanu, D. Cörmöş şi V. Bednar, Stud. Univ. Babeş-Bolyai, Chem., *5*, 129 (1960).
117. Z. G. Szabó, L. Csány şi H. Galiba, Z. analyt. Chem. *135*, 269 (1952).
118. J. Brode, Z. physik. Chem., *37*, 257 (1901).
119. E. Rupp, Arch. pharm., *254*, 135 (1916).
120. L. W. Winkler, Ber. dtsch. chem. Ges., *21*, 2843 (1888), *22*, 1764 (1889); Z. analyt. Chem., *53*, 665 (1914).
121. R. Pomeroy şi H. D. Kirschman, Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., *17*, 715 (1945)
122. G. Alsterberg, Biochem. Z. *159*, 36 (1935).
123. E. W. Hammock şi E. H. Swift, Analyt. Chem., *21*, 975 (1949).
124. S. A. Kiss, Magyar Kém. Lapja, *13*, 305 (1958).
125. B. Jaselskis şi R. H. Krueger, Talanta. *13*, 945 (1966).
126. J. Kjeldahl, Z. analyt. Chem., *22*, 366 (1883).
127. I. M. Kolthoff, Pharm. Weekblad, *57*, 63 (1920).
128. G. Bruhns, Z. analyt. Chem., *55*, 45 (1916).
129. I. M. Kolthoff, Die *Massanalyse*, II. Bd. Springer-Verlag, Berlin, 1928, p. 375.
130. I. M. Kolthoff, Chem. Weekblad, *23*, 260 (1926).
131. C. Liteanu, E. Cordoş şi M. Pop, Stud. Univ. Babeş-Bolyai, Chem., 7, 121 (1962).
132. C. Liteanu şi E. Cordoş, Stud. Univ. Babeş-Bolyai, Chem., 7, 117 (1962).
133. G. Gharlot, *Les réactions chimiques en solution. L'analyse quantitative minérale* VI ed., Masson. Ed. Paris, 1968, p. 254.

Scanned with OKEN Scanner

134. B. Diethelm și F. Foerster, Z. physik. Chem., *62*, 129 (1908).
135. I. M. Kolthoff și C. Robinson, Rec. Trav. chim., *46*, 169 (1926).
136. K. Emi și H. Doi, J. Soc. chem. ind. Japan, suppl. Binding, *43*, 231 B (1940).
137. J. J. Lamond, Analyt. Chim. Acta, 8, 217 (1953).
138. E. Knecht și E. Hibbert, Ber. dtsch. chem. Ges,. *36*, 1549 (1903).
139. E. L. Rhead, J. Chem. Soc., *89*, 1491 (1906).
140. H. Shankster și T. H. Wilde, J. Soc. Chem. Ind., *57*, 91 (1938).
141. E. Knecht și E. Hibbert, Ber. dtsch. chem. Ges., *43*, 3455 (1910).
142. F. P. Treadwell și W. D. Treadwell, *Kurzes Lehrbuch der analytischen Chemie*, II Bd., Deutike-Verlag, Wien, 1923, p. 551.
143. E. Abel, Ber. dtsch. chem. Ges., *56* B, 1076 (1923).
144. E. Schulek, Z. analyt. Chem., *68*, 387 (1926).
145. I. M. Kolthoff, Qharm. Weekblad, *56*, 878 (1919).
146. E. Bishop și J. M. Ottaway, Talanta, *9*, 1065 (1962).
147. A. Vishanathan și S. Gireesan, J. Chem. Educ., *34*, 154 (1957).
148. J. Vulterin și J. Zyka, Chem. Listy, *48*, 1745 (1954).
149. A. Berka, J. Vulterin și J. Zyka, Chemist-Analyst, *52*, 56 (1963).
150. L. Szekeres. G. L. Molnár și M. Nagy, Magyar Kém. Lapja, *13*, 302 (1958).
151. L. Erdey și I. Buzás, Acta Chim. Acad. Sci., Hung., *6*, 127 (1955).
152. V. Simon și J. Zyka, Chem. Lysty, *49*, 1646 (1955).
153. E. Krejzova. V. Simon, și J. Zyka, Coll. Czech. Comm., *24*, 293 (1959).
154. R. Mraz, V. Simon și J. Zyka, Coll. Czech. Chem. Comm., *23*, 1061 (1958).
155. O. Rateva și J. Zyka, Coll. Czech. Chem. Comm., *24*, 2809 (1959).
156. E. Molt, Chem. Weekblad, *52* 265 (1956).
157. C. Liteanu. V. Medean, M. Cosma, Rev. Chim. (București), 8, 487 (1957).
158. Gh. Almássy și I. Dezső, Acta Chim. Acad. Sci. Hung., *13*, 59 (1958).
159. A. G. Bogdancenko și Al. Riasnaia, Zavodskaya Lab., *30*, 672 (1964).

Scanned with OKEN Scanner

4

VOLUMETRIA PRIN REACȚII CU FORMARE DE PRECIPITATE

Reacțiile cu formare de precipitate sînt numeroase și sînt folosite pe scară destul de largă în titrimetrie. Totuși, numărul metodelor titrimetrice de determinare bazate pe reacțiile cu formare de precipitate nu este proporțional cu numărul mare al acestor reacții, datorită greutăților ivite în determinarea sfîrșitului titrării cu ajutorul diferiților indicatori. Progresele mari ale chimiei analitice din ultimul timp permit utilizarea unui număr din ce în ce mai mare de indicatori în titrimetria prin formare de precipitate și deci numărul acestor metode este în creștere.

Pentru a cunoaște bine factorii care au un rol în titrimetria prin formare de precipitate, se vor calcula cîteva curbe de titrare, de altfel așa cum s-a făcut și pentru titrimetria prin neutralizare și prin oxido-reducere.

A. CURBA DE TITRARE PRIN PRECIPITARE

Metoda de calcul a curbei de titrare prin precipitare se va expune plecînd întîi de la precipitarea azotatului de argint cu clorură, bromură și iodură și apoi invers, de la titrarea clorurilor, bromurilor și iodurilor cu $AgNO_3$. Se admite că soluția cu care se titrează are aceeași concentrație cu soluția care se titrează.

1. Precipitarea azotatului de argint cu clorură. Pînă la punctul de echivalență $[Ag^+]$, respectiv pAg se va calcula în funcție de stadiul titrării. De exemplu, pentru o soluție de $AgNO_3$ de concentrație $1m$, la 0% X^- adăugat, $[Ag^+] = 1$ și $pAg = 0$. Pentru 50%X^- adăugat, rămîn 0,5 moli Ag^+ în 1 500 ml, deci $[Ag^+] = 3{,}33 \cdot 10^{-1}$, $pAg = 0{,}48$.

Foarte aproape de punctul de echivalență (dacă AgX este mai solubil) sau în cazul soluțiilor inițial mai concentrate, și chiar pentru soluțiile inițial mai diluate, ceva mai departe de punctul de echivalență se poate scrie: $[Ag^+]_{total} = [Ag^+]_{netitrat} + [Ag^+]_{AgX} = b + x$, deci $S_{AgX} = x(b + x)$, respectiv:

$$[Ag^+]_{AgX} = x = -\frac{b}{2} + \sqrt{\frac{b^2}{4} + S_{AgX}}. \qquad (IV.1)$$

Astfel, de exemplu, în cazul titrării unei soluţii $10^{-1}m$, la 99,9% Cl^- adăugat,

$$[Ag^+]_{netitrat} = 5 \cdot 10^{-5} = b,$$

$$[Ag^+]_{AgCl} = x = 3{,}2 \cdot 10^{-6},$$

$$[Ag^+]_{total} = 5 \cdot 10^{-5} + 3{,}2 \cdot 10^{-6} =$$

$$= 5{,}32 \cdot 10^{-5},\ pAg = 4{,}27.$$

La punctul de echivalenţă, $[Ag^+] = \sqrt{S_{AgX}}$. Astfel, pentru titrarea Ag^+ cu Cl^-, $[Ag^+]_{100\%} = \sqrt{1{,}7 \cdot 10^{-10}} = 1{,}30 \cdot 10^{-5}$ şi $pAg = 4{,}88$.

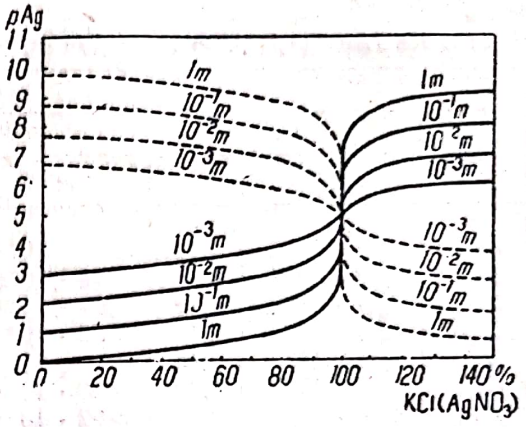


Fig. 61 Curba de titrare a Ag^+ cu Cl^- (linia continuă); curba de titrare a Cl^- cu Ag^+ (linia punctată)

Pentru soluţiile iniţial mai concentrate, foarte aproape după punctul de echivalenţă, $[Ag^+]_{AgX} = y$ şi este de acelaşi ordin de mărime cu $[X^-]_{exces} = a$, dacă AgX este mai solubil; pentru soluţiile iniţial mai diluate, această relaţie se respectă chiar mai departe, după punctul de echivalenţă.

Deci, $S_{AgX} = (y + a)y$, respectiv:

$$y = -\frac{a}{2} + \sqrt{\frac{a^2}{4} + S_{AgX}} \text{ şi } pAg = -\lg y. \qquad \text{(IV.2)}$$

Astfel, de exemplu, în cazul titrării cu o soluţie $10^{-1}m$ de Cl^-, pentru 0,1% exces de reactiv, $[Cl^-]_{exces} = 5 \cdot 10^{-5} = a$, $[Ag^+]_{AgCl} = y = 3{,}2 \cdot 10^{-6}$ $pAg = 5{,}49$.

Pentru titrarea soluţiilor $1m$, $10^{-1}m$, $10^{-2}m$ şi $10^{-3}m$ de $AgNO_3$ cu soluţii de KCl de aceleaşi concentraţii, valorile $[Ag^+]$ şi pAg pentru diferite momente ale titrării se găsesc cuprinse în tabela 96. Curbele de titrare corespunzătoare sînt acelea din figura 61. Tabela 97 conţine ΔpAg pentru precizia $\pm 1\%$ (diferenţa între pAg 101% şi între pAg 99%) şi pentru precizia $\pm 0{,}1\%$ (diferenţa între pAg 100,1% şi între pAg 99,9%).

2. Titrarea soluţiei de azotat de argint cu bromură. Pentru calculul curbei de titrare a $AgNO_3$ cu bromură, se va proceda la fel ca şi la titrarea cu clorură. Modul de calcul al curbei pînă la punctul de echivalenţă, la punctul de echivalenţă şi după punctul de echivalenţă va fi identic.

Pentru AgBr, $S = 3{,}3 \cdot 10^{-13}$.

În tabela 98 sînt date valorile pentru $[Ag^+]$ şi pAg pentru diferite momente ale titrării soluţiei de $AgNO_3$ de diferite concentraţii ($1\,m$, $10^{-1}\,m$, $10^{-2}m$ şi $10^{-3}m$), cu soluţii de KBr de aceleaşi concentraţii. Curbele de titrare corespunzătoare sînt reprezentate în figura 62.

În tabela 99 se arată variaţia pAg (ΔpAg) pentru precizia de $\pm 1\%$ şi $\pm 0{,}1\%$ la titrarea soluţiei de $AgNO_3$ cu bromură în diferite concentraţii.

Tabela 96

Valorile $[Ag^+]$ şi pAg pentru diferite momente ale titrării $AgNO_3$ cu soluţie de KCl

Cl^- adăugat, în %	Concentraţia soluţiei de $AgNO_3$							
	1 *m*		10^{-1} *m*		10^{-2} *m*		10^{-3} *m*	
	$[Ag^+]$	pAg	$[Ag^+]$	pAg	$[Ag^+]$	pAg	$[Ag^+]$	pAg
0	1	0,00	10^{-1}	1,00	10^{-2}	2,00	10^{-3}	3,00
10	$8{,}18 \cdot 10^{-1}$	0,09	$8{,}18 \cdot 10^{-2}$	1,09	$8{,}18 \cdot 10^{-3}$	2,09	$8{,}18 \cdot 10^{-4}$	3,09
20	$6{,}67 \cdot 10^{-1}$	0,18	$6{,}67 \cdot 10^{-2}$	1,18	$6{,}67 \cdot 10^{-3}$	2,18	$6{,}67 \cdot 10^{-4}$	3,18
50	$3{,}33 \cdot 10^{-1}$	0,48	$3{,}33 \cdot 10^{-2}$	1,48	$3{,}33 \cdot 10^{-3}$	2,48	$3{,}33 \cdot 10^{-4}$	3,48
80	$1{,}11 \cdot 10^{-1}$	0,95	$1{,}11 \cdot 10^{-2}$	1,95	$1{,}11 \cdot 10^{-3}$	2,95	$1{,}11 \cdot 10^{-4}$	3,95
90	$5{,}26 \cdot 10^{-2}$	1,28	$5{,}26 \cdot 10^{-3}$	2,28	$5{,}26 \cdot 10^{-4}$	3,28	$5{,}57 \cdot 10^{-5}$	4,25
99	$5{,}02 \cdot 10^{-3}$	2,30	$5{,}02 \cdot 10^{-4}$	3,30	$5{,}34 \cdot 10^{-5}$	4,27	$1{,}58 \cdot 10^{-5}$	4,80
99,9	$5{,}00 \cdot 10^{-4}$	3,30	$5{,}32 \cdot 10^{-5}$	4,27	$1{,}58 \cdot 10^{-5}$	4,80	$1{,}33 \cdot 10^{-5}$	4,87
100	$1{,}30 \cdot 10^{-5}$	4,88	$1{,}30 \cdot 10^{-5}$	4,88	$1{,}30 \cdot 10^{-5}$	4,88	$1{,}30 \cdot 10^{-5}$	4,88
100,1	$3{,}40 \cdot 10^{-7}$	6,47	$3{,}20 \cdot 10^{-6}$	5,49	$1{,}08 \cdot 10^{-5}$	4,97	$1{,}28 \cdot 10^{-5}$	4,89
101	$3{,}41 \cdot 10^{-8}$	7,47	$3{,}41 \cdot 10^{-7}$	6,47	$4{,}21 \cdot 10^{-6}$	5,38	$1{,}08 \cdot 10^{-5}$	4,97
110	$3{,}55 \cdot 10^{-9}$	8,45	$3{,}55 \cdot 10^{-8}$	7,47	$5{,}39 \cdot 10^{-7}$	6,44	$3{,}34 \cdot 10^{-6}$	5,48
150	$8{,}50 \cdot 10^{-10}$	9,07	$8{,}50 \cdot 10^{-9}$	8,07	$8{,}50 \cdot 10^{-8}$	7,07	$8{,}50 \cdot 10^{-7}$	6,07

Tabela 97

Variaţia pAg (ΔpAg) pentru precizia $\pm 1\%$ şi $\pm 0{,}1\%$ la titrarea soluţiei de $AgNO_3$ cu clorură de diferite concentraţii

Concentraţia $AgNO_3$ *m*	ΔpAg		Concentraţia $AgNO_3$ *m*	ΔpAg	
	$\varepsilon = \pm 1\%$	$\varepsilon = +0{,}1\%$		$\varepsilon = \pm 1\%$	$\varepsilon = \pm 0{,}1\%$
1	5,17	3,17	10^{-2}	1,11	0,17
10^{-1}	3,17	1,22	10^{-3}	0,17	0,02

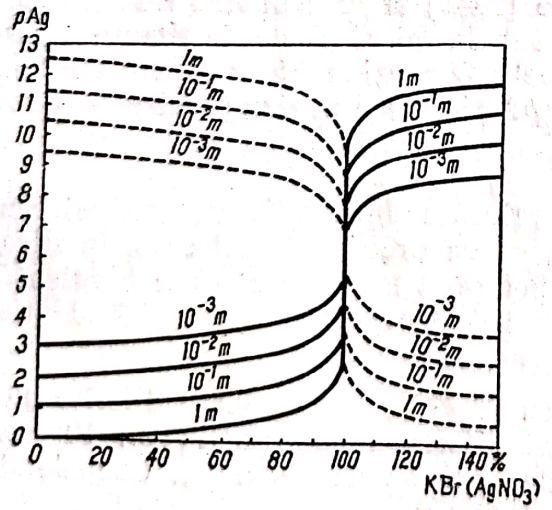


Fig. 62. Curba de titrarea a Ag^+ cu Br^- (linia continuă); curba de titrare a Br^- cu Ag^+ (linia punctată).

3. Titrarea soluţiei de azotat de argint cu iodură. Pentru calculul curbei de titrare a $AgNO_3$ cu iodură se va proceda dentici ca şi pentru titrarea cu clorură şi bromură.

Pentru AgI, $S = 8{,}5 \cdot 10^{-17}$.

Tabela 100 conţine valorile $[Ag^+]$ şi pAg pentru diferite momente ale titrării soluţiei de $AgNO_3$ de diferite concentraţii (1 *m*, 10^{-1} *m*, 10^{-2} *m* şi 10^{-3} *m*) cu soluţii de KI de aceleaşi concentraţii.

Curbele de titrare corespunzătoare sînt reprezentate în figura 63.

Tabela 101 conţine ΔpAg pentru precizia de $\pm 1\%$ (diferenţa între pAg

Tabela 98

Valorile $[Ag^+]$ și pAg pentru diferite momente ale titrării $AgNO_3$ cu o soluție de KBr

Br^- adăugat, în %	Concentrația soluției de $AgNO_3$							
	1 *m*		10^{-1} *m*		10^{-2} *m*		10^{-3} *m*	
	$[Ag^+]$	pAg	$[Ag^+]$	pAg	$[Ag^+]$	pAg	$[Ag^+]$	pAg
0	1	0,00	10^{-1}	1,00	10^{-2}	2,00	10^{-3}	3,00
10	$8{,}18 \cdot 10^{-1}$	0,09	$8{,}18 \cdot 10^{-2}$	1,09	$8{,}18 \cdot 10^{-3}$	2,09	$8{,}18 \cdot 10^{-4}$	3,09
20	$6{,}67 \cdot 10^{-1}$	0,18	$6{,}67 \cdot 10^{-2}$	1,18	$6{,}37 \cdot 10^{-3}$	2,18	$6{,}67 \cdot 10^{-4}$	3,18
50	$1{,}33 \cdot 10^{-1}$	0,48	$3{,}33 \cdot 10^{-2}$	1,48	$3{,}33 \cdot 10^{-3}$	2,48	$3{,}33 \cdot 10^{-4}$	3,48
80	$1{,}11 \cdot 10^{-1}$	0,95	$1{,}11 \cdot 10^{-2}$	1,95	$1{,}11 \cdot 10^{-3}$	2,95	$1{,}11 \cdot 10^{-4}$	3,95
90	$5{,}26 \cdot 10^{-2}$	1,28	$5{,}26 \cdot 10^{-3}$	2,28	$5{,}26 \cdot 10^{-4}$	3,28	$5{,}26 \cdot 10^{-5}$	4,28
99	$5{,}02 \cdot 10^{-3}$	2,30	$5{,}02 \cdot 10^{-4}$	3,30	$5{,}02 \cdot 10^{-5}$	4,30	$5{,}09 \cdot 10^{-6}$	5,29
99,9	$5{,}00 \cdot 10^{-4}$	3,30	$5{,}00 \cdot 10^{-5}$	4,30	$5{,}07 \cdot 10^{-6}$	5,29	$8{,}77 \cdot 10^{-7}$	6,06
100	$5{,}74 \cdot 10^{-7}$	6,24	$5{,}74 \cdot 10^{-7}$	6,24	$5{,}74 \cdot 10^{-7}$	6,24	$5{,}74 \cdot 10^{-7}$	6,24
100,1	$8{,}25 \cdot 10^{-10}$	9,08	$8{,}25 \cdot 10^{-9}$	8,08	$6{,}51 \cdot 10^{-8}$	7,19	$3{,}77 \cdot 10^{-7}$	6,42
101	$6{,}63 \cdot 10^{-11}$	10,18	$6{,}63 \cdot 10^{-10}$	9,18	$6{,}63 \cdot 10^{-9}$	8,18	$6{,}50 \cdot 10^{-8}$	7,19
110	$6{,}93 \cdot 10^{-12}$	11,16	$6{,}93 \cdot 10^{-11}$	10,16	$6{,}93 \cdot 10^{-10}$	9,16	$6{,}93 \cdot 10^{-9}$	8,16
150	$1{,}65 \cdot 10^{-14}$	11,78	$1{,}65 \cdot 10^{-11}$	10,78	$1{,}65 \cdot 10^{-10}$	9,78	$1{,}65 \cdot 10^{-9}$	8,78

Tabela 99

Variația pAg (ΔpAg) pentru precizia $\pm 1\%$ și $\pm 0{,}1\%$ la titrarea $AgNO_3$ cu KBr

Concentrația $AgNO_3$ *m*	ΔpAg		Concentrația $AgNO_3$ *m*	ΔpAg	
	$e = \pm 1\%$	$e = \pm 0{,}1\%$		$e = \pm 1\%$	$e = \pm 0{,}1\%$
1	7,88	5,88	10^{-2}	3,88	1,90
10^{-1}	5,78	3,78	10^{-3}	1,90	0,36

Tabela 100

Valorile $[Ag^+]$ și pAg pentru diferite momente ale titrării $AgNO_3$ cu soluții de KI

I^- adăugat, în %	Concentrația soluției de $AgNO_3$							
	1 *m*		10^{-1} *m*		10^{-2} *m*		10^{-3} *m*	
	$[Ag^+]$	pAg	$[Ag^+]$	pAg	$[Ag^+]$	pAg	$[Ag^+]$	pAg
0	1	0,00	10^{-1}	1,00	10^{-2}	2,00	10^{-3}	3,00
10	$8{,}18 \cdot 10^{-1}$	0,09	$8{,}18 \cdot 10^{-2}$	1,09	$8{,}18 \cdot 10^{-3}$	2,09	$8{,}18 \cdot 10^{-4}$	3,09
20	$6{,}67 \cdot 10^{-1}$	0,18	$6{,}67 \cdot 10^{-2}$	1,18	$6{,}67 \cdot 10^{-3}$	2,18	$6{,}67 \cdot 10^{-4}$	3,18
50	$3{,}33 \cdot 10^{-1}$	0,48	$3{,}33 \cdot 10^{-2}$	1,48	$3{,}33 \cdot 10^{-3}$	2,48	$3{,}33 \cdot 10^{-4}$	3,48
80	$1{,}11 \cdot 10^{-1}$	0,95	$1{,}11 \cdot 10^{-2}$	1,95	$1{,}11 \cdot 10^{-3}$	2,95	$1{,}11 \cdot 10^{-4}$	3,95
90	$5{,}26 \cdot 10^{-2}$	1,28	$5{,}26 \cdot 10^{-3}$	2,28	$5{,}26 \cdot 10^{-4}$	3,28	$5{,}26 \cdot 10^{-5}$	4,28
99	$5{,}02 \cdot 10^{-3}$	2,30	$5{,}02 \cdot 10^{-4}$	3,30	$5{,}02 \cdot 10^{-5}$	4,30	$5{,}02 \cdot 10^{-6}$	5,30
99,9	$5{,}00 \cdot 10^{-4}$	3,30	$5{,}00 \cdot 10^{-5}$	4,30	$5{,}00 \cdot 10^{6}$	5,30	$5{,}00 \cdot 10^{-7}$	6,30
100	$9{,}22 \cdot 10^{-9}$	8,04	$9{,}22 \cdot 10^{-9}$	8,04	$9{,}22 \cdot 10^{-9}$	8,04	$9{,}22 \cdot 10^{-9}$	8,04
100,1	$1{,}70 \cdot 10^{-13}$	12,77	$1{,}70 \cdot 10^{-12}$	11,77	$1{,}70 \cdot 10^{-11}$	10,77	$1{,}70 \cdot 10^{-10}$	9,77
101	$1{,}71 \cdot 10^{-14}$	13,77	$1{,}71 \cdot 10^{-13}$	12,77	$1{,}71 \cdot 10^{-12}$	11,77	$1{,}71 \cdot 10^{-11}$	10,77
110	$1{,}79 \cdot 10^{-15}$	14,75	$1{,}79 \cdot 10^{-14}$	13,75	$1{,}79 \cdot 10^{-13}$	12,75	$1{,}79 \cdot 10^{-12}$	11,75
150	$4{,}25 \cdot 10^{-16}$	15,37	$4{,}25 \cdot 10^{-15}$	14,37	$4{,}25 \cdot 10^{-14}$	13,37	$4{,}25 \cdot 10^{-13}$	12,37

Scanned with OKEN Scanner

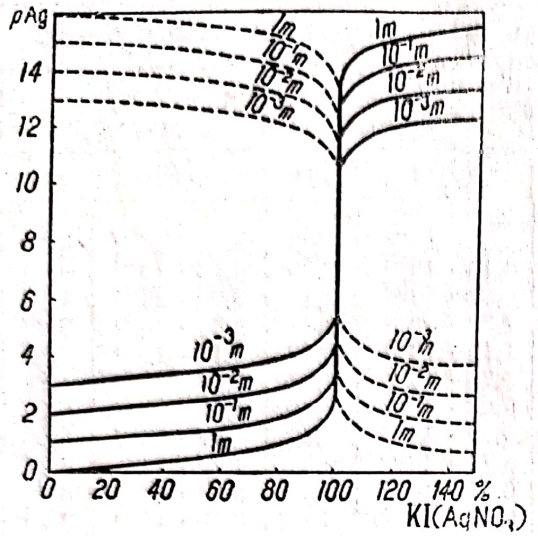


Fig. 63. Curba de titrare a Ag^+ cu I^- (linia continuă); curba de titrare a I^- cu Ag^+ (linia punctată).

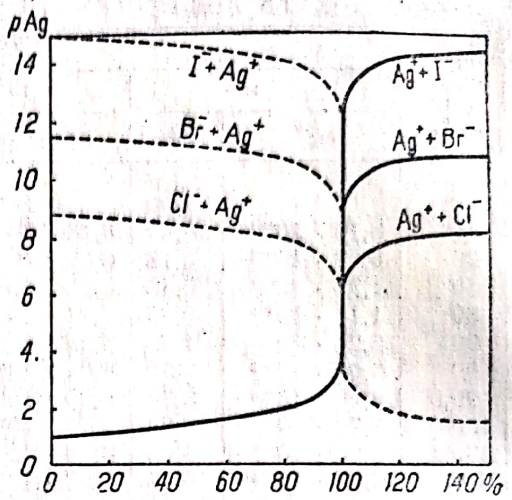


Fig. 64. Curba de titrarea a Ag^+ cu Cl^-, Br^-, I^-, respectiv a Cl^-, Br^- -şi I^- cu Ag^+.

Tabela 101

Variaţia *p*Ag (ΔpAg) pentru precizia $\pm 1\%$ şi $\pm 0{,}1\%$ la titrarea $AgNO_3$ cu KI

Concentraţia $AgNO_3$ *m*	ΔpAg		Concentraţia $AgNO_3$ *m*	ΔpAg	
	$\varepsilon = \pm 1\%$	$\varepsilon = \pm 0{,}1\%$		$\varepsilon = \pm 1\%$	$\varepsilon = \pm 0{,}1\%$
1	11,47	9,47	10^{-2}	7,47	5,47
10^{-1}	9,47	7,47	10^{-3}	5,47	3,47

101% şi între *p*Ag 99%) şi de $\pm 0{,}1\%$ (diferenţa între *p*Ag 100,1% şi între *p*Ag 99,9%).

Din valorile pentru $[Ag^+]$, respectiv pentru *p*Ag, corespunzătoare curbelor de titrare ale $AgNO_3$ cu KCl, KBr şi cu KI, rezultă că pentru o anumită concentraţie, variaţia concentraţiei ionilor de Ag^+ este cu atît mai mare cu cît precipitatul format este mai greu solubil, deoarece echilibrul reacţiei de precipitare este cu atît mai deplasat spre dreapta.

Este evident deci că, din acest punct de vedere, precizia unei titrări prin precipitare este cu atît mai mare, cu cît precipitatul format este mai greu solubil.

Pentru a releva importanţa solubilităţii precipitatului format în reacţia de titrare, cu datele din tabelele 96, 98 şi 100, se pot trasa pe aceeaşi figură curbele de titrare ale azotatului de argint în concentraţie, de exemplu, de $10^{-1}m$, cu KCl, KBr şi KI (fig. 64).

În tabela 102 se dau variaţiile pentru pAg corespunzătoare acestor titrări, pentru precizia de $\pm 1\%$ şi $\pm 0{,}1\%$.

Tabela 102

Variaţia pAg (ΔpAg) pentru precizia $\pm 1\%$ şi $\pm 0{,}1\%$ la titrarea $AgNO_3$ 10^{-1} m cu soluţie de KCl, KBr, KI

Soluţia cu care se titrează	ΔpAg	
	$\varepsilon = \pm 1\%$	$\varepsilon = \pm 0{,}1\%$
KCl	3,17	1,22
KBr	5,78	3,78
KI	9,47	7,47

4. Titrarea cationilor cu anioni. Fie acum cazul general al titrării unui cation B^{n+} cu un anion X^{m-}, după reacţia:

$$mB^{n+} + nX^{m-} = B_mX_n$$

Pînă la punctul de echivalenţă $[B^{n+}]_{tot} = [B^{n+}]_{netitr.} + [B^{n+}]_{B_mX_n} = b + x$. Mult înaintea punctului de echivalenţă $[B^{n+}]_{B_mX_n} \ll [B^{n+}]_{netitr.}$, astfel încît $p\mathrm{B} = -\lg[B^{n+}]_{netitrat}$. Foarte aproape de punctul de echivalenţă este însă necesar să se considere relaţia: $[B^{n+}]_{tot.} = b + x$, astfel încît se obţine:

$$S_{B_mX_n} = [B^{n+}]_{tot.}[X^{m-}]^n = (b + x)^m[X^{m-}]^n$$

şi cum

$$[X^{m-}]_{B_mX_n} = \frac{n}{m}[B^{n+}]_{B_mX_n} = \frac{n}{m}x,$$

rezultă:

$$S_{B_mX_n} = (b + x)^m\left(\frac{n}{m}x\right)^n, \qquad \text{(IV.3)}$$

ecuaţie de ordinul $m + n$ şi care se rezolvă prin aproximaţii succesive adică luînd diferite valori pentru x pînă la satisfacerea egalităţii. Final deci $[B^{n+}]_{total} = b + x$ şi $p\mathrm{B} = -\lg(b + x)$.

La punctul de echivalenţă este valabilă relaţia $[B^{n+}] = mc$, respectiv $[X^{m-}] = nc$, adică:

$$c = \sqrt[m+n]{\frac{S_{B_mX_n}}{m^m n^n}} \text{ şi } [B^{n+}] = m\sqrt[m+n]{\frac{S_{B_mX_n}}{m^m n^n}}. \qquad \text{(IV.4)}$$

După punctul de echivalenţă $[X^{m-}]_{total} = [X^{m-}]_{exces} + [X^{m-}]_{B_mX_n} = a + y$. Cum imediat după punctul de echivalenţă $[X^{m-}]_{exces} \approx [X^{m-}]_{B_mX_n}$, se poate scrie:

$$S_{B_mX_n} = y^m(a + y)^n$$

şi cum $[B^{n+}]_{B_mX_n} = \frac{m}{n}[X^{m-}]_{B_mX_n} = \frac{m}{n}y$, după înlocuire se obţine:

$$S_{B_mX_n} = (a + y)^n \left(\frac{m}{n}y\right)^m, \qquad \text{(IV.5)}$$

ecuaţie de ordinul $m + n$ şi care se rezolvă de asemenea prin aproximaţii succesive. Rezultă deci că:

$$[B^{n+}] = \frac{m}{n}y \quad \text{şi} \quad pB = -\lg\frac{m}{n}y.$$

Departe după punctul de echivalenţă, cînd $[X^{m-}]_{B_mX_n} \ll [X^{m-}]_{exces}$, $[B^+]$ se poate calcula din produsul de solubilitate, considerînd:

$$S_{B_mX_n} = [B^{n+}]^m [X^{m-}]^n_{exces}.$$

respectiv:

$$[B^{n+}] = \sqrt[m]{\frac{S_{B_mX_n}}{[X^{m-}]^n_{exces}}} = \sqrt{\frac{S_{B_mX_n}}{}}. \qquad \text{(IV.6)}$$

Cu cît soluţia care se titrează este mai concentrată şi cu cît solubilitatea precipitatului care se formează este mai scăzută, cu atît ΔpB din jurul punctului de echivalenţă va fi mai mare, deci şi titrarea mai precisă.

Ca şi la titrările redox, dacă $m \neq n$, deci în cazul titrărilor nesimetrice,

$$\Delta pB_{(100+e)\%} \neq \Delta pB_{(100-e)\%}.$$

Cînd:

$$m > n, \quad \Delta pB_{(100+e)\%} < \Delta pB_{(100-e)\%}$$

şi cînd:

$$m < n, \quad \Delta pB_{(100+e)\%} > \Delta pB_{(100-e)\%},$$

Se va considera titrarea $3Pb^{2+} + 2PO_4^{3-} = Pb_3(PO_4)_2$, şi anume o soluţie $3 \cdot 10^{-1} m$ de Pb^{2+} cu o soluţie $2 \cdot 10^{-1}$ m de PO_4^{3-}.

Pentru 99,9% PO_4^{3-} adăugat,

$$[Pb^{2+}]_{netitrat} = 1{,}5 \cdot 10^{-4} = b;$$

$$S_{Pb_3(PO_4)_2} = (b + x)^3 \left(\frac{2}{3}x\right)^2,$$

respectiv:

$$1{,}1 \cdot 10^{-33} = (1{,}5 \cdot 10^{-4} + x)^3 \cdot \left(\frac{2}{3}x\right)^2,$$

de unde:

$$x = 2{,}71 \cdot 10^{-11}$$

Deci:

$$[Pb^{2+}]_{total} = 1{,}5 \cdot 10^{-4} + 2{,}71 \cdot 10^{-11} \approx 1{,}5 \cdot 10^{-4} \text{ şi } pPb = 3{,}82.$$

La 100% PO_4^{3-} adăugat,

$$[Pb^{2+}] = 3\sqrt[5]{\frac{S_{Pb_3(PO_4)_2}}{2^2 \cdot 3^3}} = 3\sqrt[5]{\frac{1{,}1 \cdot 10^{-33}}{108}} = 3 \cdot 10^{-7} \text{ şi } pPb = 6{,}52.$$

Pentru 100,1% PO_4^{3-} adăugat,

$$[PO_4^{3-}] = 10^{-4} = a,$$

iar:

$$1{,}1 \cdot 10^{-33} = (10^{-4} + y)^2 \left(\frac{3}{2}y\right)^3,$$

de unde:

$$y = 3{,}19 \cdot 10^{-9}$$

şi

$$[Pb^{2+}]_{total} = \frac{3}{2} \cdot 3{,}19 \cdot 10^{-9} = 4{,}79 \cdot 10^{-9}; \; pPb = 8{,}32.$$

Aşadar,

$$pPb_{100\%} - pPb_{99{,}9\%} = 2{,}70 \text{ şi } pPb_{101{,}1\%} - pPb_{100\%} = 1{,}80,$$

adică, deoarece:

$$m > n (3 > 2), \; \Delta pPb_{(100+e)\%} < \Delta pPb_{(100-e)\%}.$$

5. Titrarea halogenurilor cu azotat de argint. Pentru calculul curbei de titrare a soluţiilor halogenurilor sau pseudohalogenurilor, adică pentru calculul $[Ag^+]$, respectiv pAg pentru diferite momente ale titrării, se va proceda în mod identic ca şi pentru titrarea inversă, aşa după cum s-a arătat.

Pînă la puctul de echivalenţă $[Ag^+]$ se va calcula la fel ca după punctul de echivalenţă la titrarea Ag^+ cu X^-.

După punctul de echivalenţă, $[Ag^+]$ se va calcula ca înainte de punctul de echivalenţă la titrarea Ag^+ cu X^-.

Deoarece în tabelele 96, 98 şi 100 sînt date valorile pAg pentru titrarea $AgNO_3$ cu clorură, bromură şi iodură pentru concentraţiile $1m$, $10^{-1}m$, $10^{-2}m$ şi $10^{-3}m$, se vor folosi aceste date pentru calculul valorilor pAg la titrarea clorurilor, bromurilor şi iodurilor.

Se observă de la început că valorile $[Ag^+]$ de la titrarea $AgNO_3$ vor fi identice cu valorile $[X^-]$, pentru aceleaşi stadii ale titrării, la titrarea halogenurilor cu $AgNO_3$. Din expresia produsului de solubilitate al halogenurii de argint, $S_{AgX} = [Ag^+][X^-]$, se va considera valoarea concentra-

ției în Ag^+: $[Ag^+] = \frac{S_{AgX}}{[X^-]}$, de unde $-\lg[Ag^+] = -\lg S + \lg[X^-]$, sau $pAg = pS - pX$. Cum din tabelele 96, 98 și 100 se cunoaște $[Ag^+]$, respectiv pAg, care în cazul titrării $AgNO_3$ cu halogenuri este egal cu $[X^-]$, respectiv cu pX, se va putea calcula valoarea pAg pentru titrarea halogenurilor cu $AgNO_3$.

Pentru titrarea clorurilor cu $AgNO_3$, $pAg = pS - pCl = 9{,}77 - pCl$ ($pCl = pAg$ de la titrarea $AgNO_3$ cu KCl); $S_{AgCl} = 1{,}7 \cdot 10^{-10}$.

Pentru titrarea bromurilor cu $AgNO_3$, $pAg = pS - pBr = 12{,}48 - pBr$ ($pBr = pAg$ de la titrarea $AgNO_3$ cu KBr); $S_{AgBr} = 3{,}3 \cdot 10^{-13}$.

Pentru titrarea iodurilor cu $AgNO_3$, $pAg = pS - pI = 16{,}07 - pI$ ($pI = pAg$ de la titrarea $AgNO_3$ cu KI); $S_{AgI} = 8{,}5 \cdot 10^{-17}$.

Curbele de titrare corespunzătoare vor fi identice cu acelea de la titrarea $AgNO_3$ cu KCl, KBr respectiv KI, cu singura deosebire că vor fi simetrice cu acestea față de $pAg = \frac{pS}{2}$, deci față de abscise pentru care valoarea ordonatei este 4,88 în cazul AgCl, 6,24 în cazul AgBr și 8,04 în cazul AgI.

Curbele punctate corespund titrării clorurilor (fig. 61), bromurilor (fig. 62) și iodurilor (fig. 63) cu $AgNO_3$.

Valorile ΔpAg pentru $e = \pm 1\%$ și $e = \pm 0{,}1\%$ sînt identice cu acelea de la titrarea $AgNO_3$ cu clorură, bromură sau iodură.

6. **Titrarea anionilor cu cationi.** Fie acum cazul general al titrării unui anion X^{m-} cu un cation B^{n+} după reacția:

$$nX^{m-} + mB^{n+} = B_mX_n.$$

Mult înainte de punctul de echivalență, $[B^{n+}]$ se calculează din produsul de solubilitate.

$$S_{B_mX_n} = [B^{n+}]^m [X^{m-}]^n_{netitrat},$$

respectiv:

$$[B^{n+}] = \sqrt[m]{\frac{S_{B_mX_n}}{[X^{m-}]^n_{netitrat}}} = \sqrt[m]{\frac{S_{B_mX_n}}{a^n}}. \qquad \text{(IV.7)}$$

Foarte aproape însă de punctul de echivalență, trebuie să se considere relația:

$$[B^{n+}] = [B^{n+}]_{B_mX_n} = \frac{m}{n}[X^{m-}]_{B_mX_n} = \frac{m}{n}y$$

respectiv:

$$S_{B_mX_n} = (a + y) \cdot \left(\frac{m}{n}y\right)^m. \qquad \text{(IV.8)}$$

Aşadar:

$$[B^{n+}] = \frac{m}{n}\, y \text{ şi } pB = -\lg \frac{m}{n}\, y.$$

La punctul de echivalenţă $[B^{n+}] = mc = m \sqrt[m+n]{\frac{S_{B_mX_n}}{m^m n^n}}$. (IV.4)

Imediat după punctul de echivalenţă, trebuie să se considere relaţia:

$$[B^{n+}]_{total} = [B^{n+}]_{exces} + [B^{n+}]_{B_mX_n} = b + x,$$

şi deoarece $[X^{m-}]_{B_mX_n} = \frac{n}{m}\,[B^{n+}]_{B_mX_n}$, se obţine:

$$S_{B_mX_n} = (b + x)^m \cdot \left(\frac{n}{m}\, x\right)^n \qquad \text{(IV.9)}$$

$$\text{şi } pB = -\lg(b + x).$$

Departe după punctul de echivalenţă, $[B^{n+}]$ se calculează din excesul de reactiv.

Cu cît soluţia care se titrează este mai concentrată şi cu cît solubilitatea precipitatului care se formează este mai scăută, cu atît ΔpB în jurul punctului de echivalenţă va fi mai mare şi titrarea mai presică.

Cînd $m \neq n$, titrarea este nesimetrică şi:

$$\Delta pB_{(100+e)\%} \neq \Delta pB_{(100-e)\%}.$$

Dacă:

$$m > n,\ \Delta pB_{(100+e)\%} < \Delta B_{(100-e)\%}.$$

şi cînd:

$$m < n,\ \Delta pB_{(100+e)\%} > \Delta pB_{(100-e)\%}.$$

Fie de exemplu titrarea: $PO_4^{3-} + 3Ag^+ = Ag_3PO_4$, şi anume o soluţie $10^{-1}\,m$ de PO_4^{3-} cu o soluţie $3 \cdot 10^{-1}\,m$ de Ag^+. Pentru 99,9%Ag^+ adăugat, $[PO_4^{3-}] = 5 \cdot 10^{-5}$ şi $S_{Ag_3PO_4} = (5 \cdot 10^{-5} + y)(\cdot\, 3y)^3 = 1{,}3 \cdot 10^{-20}$, de unde $3y = [Ag^+] = 6{,}3 \cdot 10^{-6}$ şi $pAg = 5{,}20$. La 100%Ag^+ adăugat,

$$[Ag^+] = 3c = 3\sqrt[4]{\frac{S_{Ag_3PO_4}}{3^3}} = \sqrt[4]{\frac{1{,}3 \cdot 10^{-20}}{27}} = 1{,}4 \cdot 10^{-5};\ pAg = 4{,}85.$$

La 100,1% Ag^+ adăugat, $[Ag^+]_{exces} = 1{,}5 \cdot 10^{-4} = b$ şi $1{,}3 \cdot 10^{-20} = (1{,}5 \cdot 10^{-4} + x)^3 \frac{1}{3}\, x$, de unde $x = 1{,}15 \cdot 10^{-8}$; deci $[Ag^+]_{total} = 1{,}5 \cdot 10^{-4} + 1{,}5 \cdot 10^{-8} \approx 1{,}5 \cdot 10^{-4}$; $pAg = 3{,}82$.

Prin urmare $\Delta pAg_{100{,}1\%} = 1{,}03$ şi $\Delta pAg_{99{,}9\%} = 0{,}35$ $(m = 1,\ n = 3)$.

7. Titrarea amestecurilor de halogenuri cu azotat de argint. Dacă într-un amestec de clorură, bromură și iodură se adaugă o soluție de $AgNO_3$, întîi va precipita iodura de argint, apoi bromura de argint și la urmă clorura de argint, deoarece iodura de argint este mai greu solubilă decît bromura de argint și aceasta mai greu solubilă decît clorura de argint.

Pentru a calcula curba de titrare a unui asemenea amestec de halogenuri solubile (alcaline) se presupune: $[KI] = 1$, $[KBr] = 1$, $[KCl] = 1$ și soluția $AgNO_3$, de concentrație molară.

După ce cea mai mare parte a iodurii a fost precipitată, și deci concentrația de I^- este mică, deoarece bromura se află în concentrație mare, AgBr poate precipita numai cînd: $[Br^-][Ag^+] \geqslant S_{AgBr}$ deci numai cînd:

$$[Ag^+]_1 \geqslant \frac{S_{AgBr}}{[Br^-]} = \frac{3{,}3 \cdot 10^{-13}}{[Br^-]}.$$

Iodura de argint va precipita pînă cînd: $[I^-][Ag^+] \geqslant S_{AgI}$, deci pînă cînd

$$[Ag^+]_2 \geqslant \frac{S_{AgI}}{[I^-]} = \frac{8{,}5 \cdot 10^{-17}}{[I^-]},$$

astfel încît trecerea la începutul precipitării bromurii se poate concretiza prin relația: $[Ag^+]_1 = [Ag^+]_2$, respectiv

$$\frac{S_{AgBr}}{[Br^-]} = \frac{S_{AgI}}{[I^-]}, \quad \text{sau} \quad \frac{3{,}3 \cdot 10^{-13}}{[Br^-]} = \frac{8{,}5 \cdot 10^{-17}}{[I^-]},$$

de unde $[I^-] = \frac{S_{AgI}}{S_{AgBr}} [Br^-]$.

Cu alte cuvinte, iodura va precipita pînă cînd concentrațiile de I^- și Ag^+ sînt suficient de mari, încît se poate realiza produsul de solubilitate $S = [Ag^+][I^-]$, adică pînă cînd $[Ag^+] \geqslant \frac{S_{AgI}}{[I^-]}$ și bromura de argint de asemenea se va forma numai cînd $[Ag^+][Br^-] \geqslant S_{AgBr}$.

Calculul concentrației iodurii la care începe precipitarea bromurii de argint este următorul: $[Br^-] = 5 \cdot 10^{-1}$ (volumul soluției s-a dublat).

$$\frac{3{,}3 \cdot 10^{-13}}{5 \cdot 10^{-1}} = \frac{8{,}5 \cdot 10^{-17}}{[I^-]},$$

de unde:

$$[I^-] = \frac{8{,}5 \cdot 10^{-17}}{3{,}3 \cdot 10^{-13}} \cdot 5 \cdot 10^{-1} = 1{,}29 \cdot 10^{-4}.$$

Dacă inițial $[KI] = 1m$, pentru $[I^-] = 1{,}29 \cdot 10^{-4}$, care va rămîne neprecipitată cu $AgNO_3$, corespunde o eroare de $-0{,}03\%$ (volumul este dublu), adică titrarea iodurii de concentrație inițială $1\ m$, în prezența bromurii poate merge pînă la 99,97%, dacă în acest moment $[Br^-] = 5 \cdot 10^{-1}$.

Scanned with OKEN Scanner

În continuare va precipita AgBr odată cu scăderea concentrației de Br^- în sistem, deci odată cu creșterea concentrației de Ag^+ în sistem. Din acest motiv imediat ce începe precipitarea Br^-, $[I^-][Ag^+] > S_{AgI}$ și deci odată cu formarea precipitatului de AgBr continuă și precipitarea I^-. De exemplu, dacă $[Br^-] = 10^{-2}$, $[Ag^+] = \frac{3{,}3 \cdot 10^{-13}}{10^{-2}} = 3{,}3 \cdot 10^{-11}$ și $1{,}29 \cdot 10^{-4} \cdot 3{,}3 \cdot 10^{-11} = 4{,}26 \cdot 10^{-15} > S_{AgI}$.

Din aceste considerații reiese că titrarea I^- va fi însoțită de o eroare în minus, în timp ce titrarea Br^- va fi însoțită de o eroare în plus, căci pînă la punctul al doilea de echivalență se vor cotitra Br^- și I^- (în cazul amestecului de $I^- + Br^-$).

Pentru 10% bromură precipitată, rămîn 0,9 mol KBr în 1 000 + 999,7 + + 100 ≈ 2 100 ml soluție și deci $[Br^-] = 4{,}29 \cdot 10^{-1}$, de unde

$$[Ag^+] = \frac{S_{AgBr}}{[Br^-]} = \frac{3{,}3 \cdot 10^{-13}}{4{,}29 \cdot 10^{-1}} = 7{,}69 \cdot 10^{-13} \text{ și } pAg = 12{,}11.$$

Pentru calculul volumului de soluție în care există bromura neprecipitată, deci KBr, trebuie remarcat că inițial la 1 000 ml soluție (care conține un mol KI, 1 mol KBr și 1 mol KCl) s-a adăugat 999,7 ml soluție 1 *m* $AgNO_3$, (deci s-a titrat 99,97% I^-) și apoi 100 ml soluție molară $AgNO_3$, pentru a titra 10% din bromură.

Pentru 20% bromură precipitată, rămîn 0,8 moli în 1 000 + 999,7 + + 200 ≈ 2 200 ml și deci $[Br^-] = 3{,}64 \cdot 10^{-1}$, de unde

$$[Ag^+] = \frac{3{,}3 \cdot 10^{-13}}{3{,}64 \cdot 10^{-1}} = 9{,}07 \cdot 10^{-13} \text{ și } pAg = 12{,}04.$$

Pentru celelalte stadii ale titrării bromurii se vor calcula în mod identic valorile $[Ag^+]$ respectiv pAg.

Deoarece în soluție există și KCl, AgCl se va forma numai atunci cînd:

$$[Ag^+]_1 \geqslant \frac{S_{AgCl}}{[Cl^-]}.$$

Bromura de argint va precipita pînă cînd:

$$[Ag^+]_2 \geqslant \frac{S_{AgBr}}{[Br^-]},$$

astfel încît $[Ag^+]_1 = [Ag^+]_2$, respectiv:

$$\frac{S_{AgCl}}{[Cl^-]} = \frac{S_{AgBr}}{[Br^-]}, \text{ sau } \frac{1{,}7 \cdot 10^{-10}}{[Cl^-]} = \frac{3{,}3 \cdot 10^{-13}}{[Br^-]},$$

de unde:

$$[Br^-] = \frac{S_{AgBr}}{S_{AgCl}} [Cl^-].$$

Deoarece s-a plecat de la o soluţie de KCl m, aproape de sfîrşitul titrării bromurii, volumul soluţiei este de 3 000 ml şi deci

$$[Cl^-] = 3{,}33 \cdot 10^{-1}.$$

rezultă că:

$$[Br^-] = \frac{3{,}3 \cdot 10^{-13}}{1{,}7 \cdot 10^{-10}} \cdot 3{,}33 \cdot 10^{-1} = 6{,}46 \cdot 10^{-4}.$$

În continuare se va precipita AgCl împreună cu AgBr, pe socoteala Br^-, existente în sistem în momentul începerii formării AgCl. Eroarea de titrare a bromurii va rezulta din însumarea algebrică a erorii în plus cauzată de cotitrarea I^- şi de aceea în minus cauzată de începerea precipitării AgCl.

Pentru 10% clorură precipitată, rămîn 0,9 mol în 1 000 + 999,7 + 999 + + 100 ≃ 3 099 ml şi deci $[Cl^-] = 2{,}9 \cdot 10^{-1}$, de unde:

$$[Ag^+] = \frac{S_{AgCl}}{[Cl^-]} = \frac{1{,}7 \cdot 10^{-10}}{2{,}9 \cdot 10^{-1}} = 5{,}86 \cdot 10^{-10} \text{ şi } pAg = 9{,}23.$$

Pentru 20% clorură precipitată, rămîn 0,8 mol în 1 000+999,7+999+ +200 ≃ 3 199 ml, şi deci $[Cl^-] = 2{,}50 \cdot 10^{-1}$ şi

$$[Ag^+] = \frac{1{,}7 \cdot 10^{-10}}{2{,}5 \cdot 10^{-1}} = 6{,}80 \cdot 10^{-10} \text{ şi } pAg = 9{,}17.$$

Valorile $[Ag^+]$ şi pAg pentru celelalte momente ale titrării clorurii cu $AgNO_3$, ca de altfel pentru întreaga titrare a acestui amestec (iodură, bromură şi clorură), sînt conţinute în tabela 103, iar curba corespunzătoare este reprezentată în figura 65.

Eroarea de titrare a ultimului ion, în acest caz a Cl^- va fi suma algebrică a erorilor de titrare în toate treptele şi a căror valoare depinde atît de solubilităţile precipitatelor formate cît şi de concentraţiile ionilor ce precipită.

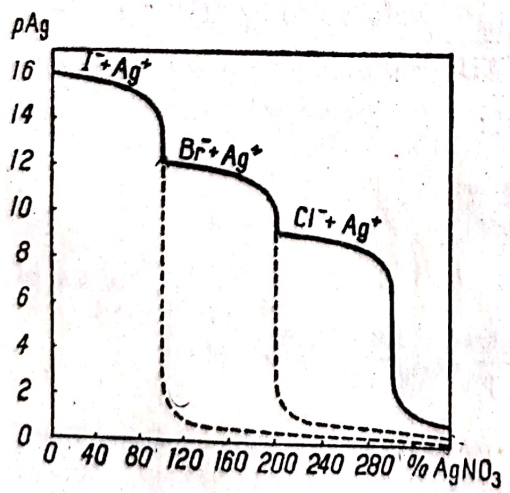


Fig. 65. Curba de titrare a Cl^-, Br^-, I^- cu Ag^+.

Valoarea acestor erori depinde mult şi de fenomenele de coprecipitare care practic nu pot fi înlăturate într-o asemenea precipitare succesivă.

Pentru amestecul de iodură, bromură şi clorură, în concentraţii de 10 ori mai mici (10^{-1} m), erorile de titrare se vor calcula în mod identic.

Pentru aceste concentraţii, la sfîrşitul titrării iodurii,

$$[Br^-] = 5 \cdot 10^{-2},$$

iar la sfîrşitul titrării bromurii,

$$[Cl^-] = 3{,}33 \cdot 10^{-2}.$$

Scanned with OKEN Scanner

Tabela 103

Titrarea unei soluţii de KI + KBr + KCl cu $AgNO_3$

	$AgNO_3$ adăugat în%	$AgNO_3$, 1 *m* [KI] = 1, [KBr] = 1, [KCl] = 1		$AgNO_3$, 10^{-1} *m* [KI]=10^{-1}, [KBr]=10^{-1}, [KCl]=10^{-1}	
		$[Ag^+]$	*p*Ag	$[Ag^+]$	*p*Ag
precipită AgI	10	$1{,}05 \cdot 10^{-16}$	15,98	$1{,}05 \cdot 10^{-15}$	14,98
	20	$1{,}29 \cdot 10^{-16}$	15,89	$1{,}29 \cdot 10^{-15}$	14,89
	50	$2{,}57 \cdot 10^{-16}$	15,59	$2{,}57 \cdot 10^{-15}$	14,59
	80	$7{,}59 \cdot 10^{-16}$	15,12	$7{,}59 \cdot 10^{-15}$	14,12
	90	$1{,}62 \cdot 10^{-15}$	14,79	$1{,}62 \cdot 10^{-14}$	13,79
	99	$1{,}70 \cdot 10^{-14}$	13,77	$1{,}70 \cdot 10^{-13}$	12,77
	99,97	$5{,}67 \cdot 10^{-13}$	12,25	$5{,}67 \cdot 10^{-12}$	11.25
precipită AgBr	10	$7{,}69 \cdot 10^{-13}$	12,11	$7{,}69 \cdot 10^{-12}$	11,11
	20	$9{,}07 \cdot 10^{-13}$	12,04	$9{,}07 \cdot 10^{-12}$	11,04
	50	$1{,}65 \cdot 10^{-12}$	11,78	$1{,}65 \cdot 10^{-11}$	10,78
	80	$4{,}62 \cdot 10^{-12}$	11,34	$4{,}62 \cdot 10^{-11}$	10,34
	90	$9{,}57 \cdot 10^{-12}$	11,02	$9{,}57 \cdot 10^{-11}$	10,02
	99	$9{,}88 \cdot 10^{-11}$	10,01	$9{,}88 \cdot 10^{-10}$	9,01
	99,8	$4{,}95 \cdot 10^{-10}$	9,31	$4{,}95 \cdot 10^{-9}$	8,31
precipită AgCl	10	$5{,}86 \cdot 10^{-10}$	9,23	$5{,}86 \cdot 10^{-9}$	8,23
	20	$6{,}80 \cdot 10^{-10}$	9,17	$6{,}80 \cdot 10^{-9}$	8,17
	50	$1{,}19 \cdot 10^{-9}$	8,92	$1{,}19 \cdot 10^{-8}$	7,92
	80	$3{,}23 \cdot 10^{-9}$	8,49	$3{,}23 \cdot 10^{-8}$	7,49
	90	$6{,}64 \cdot 10^{-9}$	8,18	$6{,}64 \cdot 10^{-8}$	7,18
	99	$6{,}77 \cdot 10^{-8}$	7,17	$6{,}46 \cdot 10^{-7}$	6,19
	99,9	$6{,}46 \cdot 10^{-7}$	6,19	$4{,}47 \cdot 10^{-6}$	5,35
	100	$1{,}30 \cdot 10^{-5}$	4,88	$1{,}30 \cdot 10^{-5}$	4,88
exces $AgNO_3$	0,1	$2{,}63 \cdot 10^{-4}$	3,58	$3{,}80 \cdot 10^{-5}$	4,42
	1	$2{,}49 \cdot 10^{-3}$	2,60	$2{,}62 \cdot 10^{-4}$	3,58
	10	$2{,}46 \cdot 10^{-2}$	1,61	$2{,}40 \cdot 10^{-3}$	2,61
	50	$1{,}11 \cdot 10^{-1}$	0,95	$1{,}11 \cdot 10^{-2}$	1,95

Deci bromura de argint se va forma de la:

$$[I^-] = \frac{S_{AgI}}{S_{AgBr}}[Br^-] = \frac{8{,}5 \cdot 10^{-17}}{3{,}3 \cdot 10^{-13}} \cdot 5 \cdot 10^{-2} = 1{,}29 \cdot 10^{-5}.$$

ceea ce reprezintă o eroare de —0,03% (volumul este dublu).

Spre sfîrşitul titrării bromurii, clorura de argint se va forma de la:

$$[Br^-] = \frac{S_{AgBr}}{S_{AgCl}}[Cl^-] = \frac{3{,}3 \cdot 10^{-13}}{1{,}7 \cdot 10^{-10}} \cdot 3{,}33 \cdot 10^{-2} = 6{,}47 \cdot 10^{-5},$$

ceea ce reprezintă o eroare de —0,19% (volumul este triplu).

Scanned with OKEN Scanner

Se observă deci că, în cazul cînd concentrațiile scad în același raport, eroarea de titrare a primului ion care precipită nu se modifică.

În general, din condiția de formare a halogenurii de argint mai solubile spre sfîrșitul precipitării halogenurii mai greu solubile, se poate stabili relația:

$$\frac{S_{AgI}}{[I^-]} = \frac{S_{AgBr}}{[Br^-]}, \qquad \text{(IV.10)}$$

sau în general:

$$\frac{S_{AgM}}{[M^-]} = \frac{S_{AgN}}{[N^-]} \qquad \text{(IV.10')}$$

și dacă AgM este halogenura mai greu solubilă:

$$[M^-] = \frac{S_{AgM}}{S_{AgN}}[N^-]. \qquad \text{(IV.11)}$$

Cunoscînd $[N^-]$, se va putea calcula deci $[M^-]$ rămas neprecipitat (în soluție) în momentul în care începe precipitarea AgN, deci eroarea de titrare a anionului M^-.

Dacă un cation B^{n+} formează precipitate cu solubilități diferite cu o serie de anioni cu aceeași sarcină: M^{n-}, N^{n-}, P^{n-}, atunci BN se va forma dacă:

$$\frac{S_{BM}}{[M^{n-}]} = \frac{S_{BN}}{[N^{n-}]}, \qquad \text{(IV.10'')}$$

de unde:

$$[M^{n-}] = \frac{S_{BM}}{S_{BN}}[N^{n-}]. \qquad \text{(IV.11')}$$

Precipitarea BP începe cînd:

$$[N^{n-}] = \frac{S_{BN}}{S_{BP}}[P^{n-}]. \qquad \text{(IV.12)}$$

În cazul unui amestec de mai mulți anioni la titrarea cu soluția unui cation, dacă $S_{BM} < S_{BN} < S_{BP}$, variația concentrației la primul punct de echivalență va fi suficient de mare și titrarea anionului M^{n-} va fi deci suficient de precisă dacă:

$$\frac{S_{BN}[N^{n-}]}{S_{BM}[M^{n-}]} \geqslant 10^4. \qquad \text{(IV.13)}$$

Pentru al doilea punct de echivalență, deci pentru titrarea anionului N^{n-}, condiția unei titrări suficient de precise va fi:

$$\frac{S_{BP}[P^{n-}]}{S_{BN}[N^{n-}]} \geqslant 10^4. \qquad \text{(IV.13')}$$

Astfel pentru amestecul $I^- + Br^- + Cl^-$, așa cum a fost arătat anterior, la primul punct de echivalență (titrarea I^-), avem:

$$\frac{S_{AgBr}[Br^-]}{S_{AgI}[I^-]} = \frac{3{,}3 \cdot 10^{-13} \cdot 5 \cdot 1^{-2}}{8{,}5 \cdot 10^{-17} \cdot 1{,}29 \cdot 10^{-5}} = 1{,}50 \cdot 10^7.$$

La al doilea punct de echivalență (titrarea Br^-), avem:

$$\frac{S_{AgCl}[Cl^-]}{S_{AgBr}[Br^-]} = \frac{1{,}7 \cdot 10^{-10} \cdot 3{,}33 \cdot 10^{-2}}{3{,}3 \cdot 10^{-13} \cdot 6{,}47 \cdot 10^{-5}} = 2{,}65 \cdot 10^5.$$

Rezultă așadar că în cazul acestui amestec de anioni, titrarea cu Ag^+ va fi suficient de precisă atît la determinarea I^- cît și la aceea a Br^-.

Dacă un cation B^{n+} formează precipitate cu o serie de anioni monovalenți M^-, N^-, P^-, ..., BN_n se va forma cînd:

$$\frac{S_{BM_n}}{[M^-]^n} = \frac{S_{BN_n}}{[N^-]^n}, \qquad \text{(IV.14)}$$

de unde:

$$[M^-] = [N^-] \sqrt[n]{\frac{S_{BM_n}}{S_{BN_n}}}; \qquad \text{(IV.15)}$$

BP_n se va forma cînd:

$$[N^-] = [P^-] \cdot \sqrt[n]{\frac{S_{BN_n}}{S_{BP_n}}} \text{ etc.} \qquad \text{(IV.16)}$$

Dacă un cation B^{n+} formează precipitate cu solubilități diferite cu o serie de anioni dintr-un amestec, M^{m-}, N^{m-}, P^{m-}, de forma B_mM_n, pentru care $S = [B^{n+}]^m \cdot [M^{m-}]^n$, precipitatul B_mN_n începe să se formeze dacă:

$$[B^{n+}] = \sqrt[m]{\frac{S_{B_mM_n}}{[M^{m-}]^n}} = \sqrt[m]{\frac{S_{B_mN_n}}{[N^{m-}]^n}}, \qquad \text{(IV.17)}$$

de unde:

$$\frac{S_{B_mM_n}}{[M^{m-}]^n} = \frac{S_{B_mN_n}}{[N^{m-}]^n} \qquad \text{(IV.18)}$$

Scanned with OKEN Scanner

și prin urmare la începutul formării precipitatului B_mN_n,

$$[M^{m-}] = [N^{m-}] \sqrt[m]{\frac{S_{B_mM_n}}{S_{B_mN_n}}}; \qquad \text{(IV.19)}$$

pentru începutul formării precipitatului B_mP_n,

$$[N^{m-}] = [P^{m-}] \sqrt[n]{\frac{S_{B_mN_n}}{S_{B_mP_n}}} \text{ etc.} \qquad \text{(IV.20)}$$

În cazul cu totul general, dacă ionul B^{n+} formează cu o serie de anioni dintr-un amestec M^{m_1-}, N^{m_2-}, P^{m_3-}, precipitate de forma $B_{m_1}M_n$, B_mN_n, B_mP_n, ..., a căror solubilitate crește în ordinea de mai sus, precipitatul B_mN_n, pentru care

$$S_{B_{m_2}N_n} = [B^{n+}]^{m_2} \cdot [N^{m_2-}]^n,$$

se va forma numai cînd

$$[B^{n+}] = \sqrt[m_2]{\frac{S_{B_{m_2}N_n}}{[N^{m_2-}]^n}}, \qquad \text{(IV.21)}$$

și cînd pentru reacția dintre B^{n+} și M^{m_1-}, cu formare de $B_{m_1}M_n$, cu $S = [B^{n+}]^{m_1} \cdot [M^{m_1-}]^n$,

$$[B^{n+}] = \sqrt[m_1]{\frac{S_{B_{m_1}M_n}}{[M^{m_1-}]^n}}, \qquad \text{(IV.22)}$$

deci cînd

$$\sqrt[m_1]{\frac{S_{B_{m_1}M_n}}{[M^{m_1-}]^n}} = \sqrt[m_2]{\frac{S_{B_{m_2}N_n}}{[N^{m_2-}]}}$$

de unde

$$\frac{S_{B_{m_1}M_n}}{[M^{m_1-}]^n} = \sqrt[m_2]{\frac{S^{m_1}_{B_{m_2}N_n}}{[N^{m_2-}]^{m_1n}}} = \frac{S^{\frac{m_1}{m_2}}_{B_{m_2}N_n}}{[N^{m_2-}]^{\frac{m_1n}{m_2}}}$$

și mai departe:

$$[M^{m_1-}] = \sqrt[n]{\frac{S_{B_{m_1}M_n}}{S^{\frac{m_1}{m_2}}_{B_{m_2}N_n}} [N^{m_2-}]^{\frac{m_1n}{m_2}}}. \qquad \text{(IV.23)}$$

Precipitatul $B_{m_1}P_n$ se va forma pentru

$$[N^{m_1-}] = \sqrt[n]{\frac{S_{Bm_2Nn}}{\frac{m_1}{S^{m_3}_{Bm_2Pn}}}\,[P^{m_2-}]^{\frac{m_2 n}{m_3}}}. \qquad (IV.24)$$

Dacă $n = 1$, $m_1 = m_2 = m_3 = 1$, și în general dacă $n = m_1 = m_2 = m_3$, de exemplu $I^- + Br^- + Cl^-$ cu Ag^+ sau $SO_4^{2-} + CrO_4^{2-}$ cu Pb^{2+}.

$$[M^-] = \frac{S_{BM}}{S_{BN}}\,[N^-]$$

pentru începutul formării precipitatului BN etc.

Dacă $n = 2$, $m_1 = m_2 = m_3 = 1$, de exemplu $I^- + Br^- + Cl^-$ cu Pb^{2+},

$$[M^-] = [N^-]\sqrt{\frac{S_{BM_2}}{S_{BN_2}}}$$

pentru începutul formării precipitatului BN_2 etc.

Dacă $n = 1$, $m_1 = 2$, $m_2 = 1$, $m_3 = 3$, de exemplu $S^{2-} + I^- + PO_4^{3-}$, cu Ag^+.

$$[M^{2-}] = \frac{S_{Ag_2S}}{S^2_{AgI}}\,[N^-]^2,$$

pentru începutul de formare al precipitatului BN (AgI) după ce M^{2-} (S^{2-}) a fost titrat și

$$[N^-] = \frac{S_{AgI}}{\sqrt[3]{S_{Ag_3PO_4}}}\,[P^{3-}]$$

pentru începutul de formare al precipitatului B_3P (Ag_3PO_4) după ce N^- (I^-) a fost titrat.

Problema este identică în cazul titrării unui amestec de cationi B^{m_1+}, C^{m_2+}, D^{m_3+} care cu soluția unui anion A^{n-}, formează precipitate $B_nA_{m_1}$, $C_nA_{m_2}$, $D_nA_{m_3}$, cu solubilități diferite. În acest caz, în formulele deduse pentru cazul precipitării fracționate a unui amestec de anioni se vor înlocui oncentrațiile anionilor M^{m_1-}, N^{m_2-}, P^{m_3-}, prin concentrațiile cationilor B^{m_1+}, C^{m_2+}, D^{m_3+} și invers. Concentrația cationului B^{m_1+} la care începe formarea precipitatului $C_nA_{m_2}$, este astfel

$$[B^{m_1+}] = \sqrt[n]{\frac{S_{B_nA_{m_1}}}{\frac{m_1}{S^{m_2}_{C_nA_{m_2}}}}\,[C^{m_2+}]^{\frac{m_1 n}{m_2}}}, \qquad (IV.25)$$

iar concentraţia cationului C^{m_3+} la care începe formarea precipitatului $D_nA_{m_3}$, este

$$[C^{m_3+}] = \sqrt[n]{\frac{S_{C_nA_{m_2}}}{S_{D_nA_{m_3}}^{\frac{m_2}{m_3}}} [D^{m_3+}]^{\frac{m_2 n}{m_3}}}. \qquad (IV.26)$$

În general, titrarea prin precipitarea amestecurilor de ioni (anioni sau cationi) va fi cu atît mai exactă, cu cît raportul între solubilităţile sărurilor greu solubile va fi mic şi cu cît concentraţia ionului care formează precipitatul mai solubil va fi mai mică. De exemplu: iodura se va titra mai exact în prezenţa clorurii decît în prezenţe bromurii (concentraţii $1m$, la sfîrşitul titrării iodurii), deoarece $[I^-] = \frac{S_{AgI}}{S_{AgCl}} [Cl^-] = \frac{8{,}5 \cdot 10^{-17}}{1{,}7 \cdot 10^{-10}} \cdot 1 = 5{,}00 \cdot 10^{-7}$ = concentraţia iodurii netitrate şi dacă iniţial concentraţia iodurii era de 10^{-1} m, aceasta reprezintă o eroare de $-5 \cdot 10^{-4}$ %.

În prezenţa bromurii, $[I^-] = \frac{S_{AgI}}{S_{AgBr}} [Br^-] = \frac{8{,}5 \cdot 10^{-17}}{3{,}3 \cdot 10^{-13}} \cdot 1 = 2{,}64 \cdot 10^{-4}$ = concentraţia iodurii netitrate, ceea ce pentru aceeaşi concentraţie iniţială de iodură (10^{-1} m), reprezintă o eroare de $-0{,}52\%$ (volumul este dublu).

De asemenea, iodura se va titra mai exact în prezenţa bromurii, dacă aceasta va fi în concentraţie, de exemplu, 10^{-2} m la sfîrşitul titrării iodurii, decît dacă va fi în concentraţie de 10^{-1} m. Astfel pentru o soluţie 10^{-1} m de KI concentraţia de iodură care rămîne netitrată în aceste două cazuri (în prezenţă de bromură) va fi: $[I^-] = \frac{S_{AgI}}{S_{AgBr}} [Br^-] = \frac{8{,}5 \cdot 10^{-17}}{3{,}3 \cdot 10^{-13}} \cdot 10^{-1} = 2{,}64 \cdot 10^{-5}$, deci o eroare, de $-5{,}28 \cdot 10^{-2}\%$ (volumul este dublu), în timp ce în prezenţă de KBr = 10^{-2} m, concentraţia în iodură care nu se va titra va fi: $[I^-] = \frac{8{,}5 \cdot 10^{-17}}{3{,}3 \cdot 10^{-13}} \cdot 10^{-2} = 2{,}64 \cdot 10^{-6}$, deci o eroare de $-5{,}28 \cdot 10^{-3}$ %, adică o titrare mai exactă.

B. INDICAREA SFÎRŞITULUI TITRĂRII ÎN TITRAREA PRIN PRECIPITARE

În titrimetria prin precipitare, ca de altfel în întreaga titrimetrie, pentru sesizarea sfîrşitului titrării se folosesc următoarele categorii de indicatori:

- indicatori reactivi ai ionilor participanţi la reacţia de titrare;
- indicatori redox;
- indicatori de adsorbţie;
- indicatori de redox—adsorbţie.

Scanned with OKEN Scanner

a. Indicatori reactivi ai ionilor

Reactivii care formează cu cationii metalelor compuşi coloraţi se numesc indicatori *metalocromici* şi au căpătat o mare extindere atît în titrimetria prin precipitare cît şi în aceea prin complexare (complexometrie).

În unele cazuri, produsul de reacţie colorat, format la punctul de echivalenţă între indicator şi ionul cu care se titrează, se adsoarbe la suprafaţa precipitatului , colorîndu-l. De exemplu la titrarea Cl^-, Br^- şi I^- cu $Hg_2(NO_3)_2$ în prezenţă de difenilcarbazidă [1] sau difenilcarbazonă, [2] precipitatul de Hg_2X_2 se colorează în albastru-violet pentru Cl^- şi Br^- şi în verde-albastru pentru I^-.

Apariţia precipitatului colorat sau a compusului colorat solubil între indicator şi ionul cu care se titrează trebuie să aibă loc la punctul de echivalenţă, sau cît mai aproape de punctul de echivalenţă. Eroarea de titrare va fi deci cu atît mai mică, cu cît precipitatul, respectiv compusul colorat, va apărea mai aproape de punctul de echivalenţă. Este evident că, în cazul formării unui precipitat colorat între indicator şi ionul cu care se titrează, solubilitatea acestui precipitat trebuie să fie mai mare decît a precipitatului dintre ionul care se titrează şi ionul cu care se titrează. De fapt, este o titrare a unui amestec de ioni cu un alt ion, cu care formează precipitate cu solubilităţi diferite. În momentul în care începe să se „titreze" ionul indicatorului, concentraţia ionului care se titrează şi care va precipita la început este dată de expresia :

$$[M^{m_1-}] = \sqrt[n]{\frac{S_{B_{m_1}M_n}}{S_{B_{m_2}N_n}^{\frac{m_1}{m_2}}} [N^{m_2-}]^{\frac{m_1 n}{m_2}}} \quad (IV.23)$$

Această formulă este dedusă pentru precipitarea fracţionată a unui amestec de anioni M^{m_1-}, N^{m_2-}, P^{m_3-}, ..., cu un cation B^{n+}, în care M^{m_1-} este ionul care se titrează şi N^{m_2-} este ionul care joacă rolul indicator, B^{n+} este ionul cu care se titrează, iar $B_{m_1}M_n$ este precipitatul dintre reactiv şi ionul care se titrează şi $B_{m_2}N_n$ este precipitatul dintre indicator şi ionul cu care se titrează.

Dacă cu ajutorul soluţiei unui anion A^{n-} se titrează un cation B^{m_1+} în prezenţa unui indicator de asemenea cation C^{m_2+}, atunci concentraţia cationului B^{m_1+} în momentul în care începe să se precipigatul $C_n A_{m_2}$ este dată de expresia următoare :

$$[B^{m_1+}] = \sqrt[n]{\frac{S_{B_n A_{m_1}}}{S_{C_n A_{m_2}}^{\frac{m_1}{m_2}}} [C^{m_2+}]^{\frac{m_1 n}{m_2}}} \quad (IV.25)$$

Această formulă a fost dedusă pentru precipitarea fracționată a unui amestec de cationi B^{m_1+}, C^{m_2+}, D^{m_3+}, ..., cu un anion A^{n-}.

Concentrația ionului care se titrează, cum se vede din aceste formule, va fi cu atît mai mică în momentul în care începe să se formeze precipitatul colorat între indicator și ionul cu care se titrează ($B_{m_2}N_n$, respectiv $C_nA_{m_2}$), și deci tirarea va fi cu atît mai exactă cu cît produsul de solubilitate $S_{B_{m_2}N_n}$, respectiv $S_{C_nA_{m_2}}$ al acestui precipitat va fi mai mare, iar al precipitatului care se formează prin titrare, $S_{B_{m_1}N_n}$, respectiv $S_{B_nA_{m_1}}$ va fi mai mic. Pentru valori dete ale acestui produs de solubilitate, se calculează concentrația indicatorului pentru care formarea precipitatului colorat (sfîrșitul titrării) să aibă loc la un anumit moment al titrării, adică formarea acestuia să corespunde unei anumite exactități a titrării, respectiv unei anumite concentrații a ionului care se titrează.

Din formula (IV.28) concentrația indicatorului N^{m_2-} (indicatorul anion; se titrează cu un cation) va fi:

$$[N^{m_2-}]=\sqrt[\frac{m_1 n}{m_2}]{\frac{S_{B_{m_2}N_n}^{\frac{m_1}{m_2}}}{S_{B_{m_1}M_n}}}[M^{m_1-}]^n, \qquad \text{(IV.27)}$$

în care B^{n+} este cationul cu care se titrează, M^{m_1-} este anionul care se titrează, iar N^{m_2-} este anionul care servește drept indicator.

Din formula (IV. 25) concentrația indicatorului C^{m_2+} (indicatorul este un cation; se titrează cu un anion) va fi:

$$[C^{m_2+}]=\sqrt[\frac{m_1 n}{m_2}]{\frac{S_{C_nA_{m_2}}^{\frac{m_1}{m_2}}}{S_{B_nA_{m_1}}}}[B^{m_1+}]^n, \qquad \text{(IV.28)}$$

în care A^{n-} este anionul cu care se titrează, B^{m_1+} este cationul care se titrează, iar C^{m_2+} este cationul care servește drept indicator.

De exemplu, pentru titrarea clorurilor cu $AgNO_3$, se folosește drept indicator ionul CrO_4^{2-} (cromat de potasiu). Pentru AgCl, $S = 1{,}7 \cdot 10^{-10}$, iar pentru Ag_2CrO_4, $S = 1{,}1 \cdot 10^{-12}$. Soluția de clorură (KCl) se găsește în concentrație 10^{-1} m și trebuie titrată cu o eroare de cel mult — 0,1%. Va trebui să se calculeze concentrația cromatului (indicatorului), astfel încît formarea cromatului de argint, de culoare cărămizie, să coincidă cu acel stadiu al titrării în care concentrația de clorură încă netitrată să corespundă unei erori de —0,1%. Dacă $[Cl^-]_{inițial} = 2 \cdot 10^{-1}$ (100%), atunci pentru 0,1%, $[Cl^-] = 10^{-4}$ (volumul este dublu). Introducînd aceste valori pentru $[Cl^-]$ în formula (IV. 27) rezultă:

$$[CrO_4^{2-}]=\sqrt[\frac{1}{2}]{\frac{S_{Ag_2CrO_4}^{\frac{1}{2}}}{S_{AgCl}}}[Cl^-],$$

de unde:

$$\sqrt{[CrO_4^{2-}]} = \frac{\sqrt{S_{Ag_2CrO_4}}}{S_{AgCl}} [Cl^-],$$

respectiv:

$$[CrO_4^{2-}] = \frac{S_{Ag_2CrO_4}}{S_{AgCl}^2} [Cl^-]^2 = \frac{1{,}1 \cdot 10^{-12}}{(1{,}7 \cdot 10^{-10})^2} (10^{-4})^2 = 3{,}84 \cdot 10^{-1}.$$

Aşadar, dacă spre sfîrşitul titrării clorurii, concentraţia de cromat va fi de $3{,}84 \cdot 10^{-1}$ *m*, atunci la apariţia precipitatului cărmiziu de Ag_2CrO_4, concentraţia de clorură netitrată va fi de 10^{-4} *m*, adică o eroare de —0,1%.

Pentru calculul cantităţii de cromat care se va adăuga (volumul din soluţia de cromat de concentraţie cunoscută), se face o titrare auxiliară în prezenţa unei cantităţi oarecare de cromat şi se stabileşte aproximativ volumul soluţiei de reactiv necesar pînă la sfîrşitul titrării.

Ca exemplu se consideră că pentru 25 ml soluţie de clorură (în care s-a adăugat apă şi indicator astfel încît să fie 50 ml) s-au folosit 18 ml soluţie $AgNO_3 \approx 10^{-1}$ *m* cu F = 1,0468. Pentru 1 000 ml azotat de argint 10^{-1} corespund 3,5453 g Cl^- şi deci pentru $18 \cdot 1{,}0468$ ml corespund 0,0668 g Cl^-. Pentru o eroare de —0,1%, cantitatea de Cl^- netitrată va fi de $6{,}68 \cdot 10^{-5}$ g, care în 68 ml corespunde unei concentraţii de $2{,}77 \cdot 10^{-5}$ *m* şi deci:

$$[CrO_4^{2-}] = \frac{1{,}1 \cdot 10^{-12}}{(1{,}7 \cdot 10^{-10})^2} (2{,}77 \cdot 10^{-5})^2 = 2{,}92 \cdot 10^{-2},$$

adică 5,671 g K_2CrO_4 la 1 000 ml. La sfîrşitul titrării volumul este de 25 + + 25 + 18 = 68 ml. Pentru 68 ml, cantitatea de K_2CrO_4 va fi de 0,3856 g. care se va găsi în 3,9 ml soluţie 10% K_2CrO_4.

Pentru titrarea definitivă se vor lua deci 25 ml soluţie clorură, 3,9 ml soluţie 10% K_2CrO_4 şi 21 ml apă (25—4 = 21) şi se va titra cu soluţia 10^{-1} de $AgNO_3$, cu $F = 1{,}0468$.

Pentru indicatorii care dau cu ionul cu care se titrează compuşi solubili coloraţi de exemplu difenilcarbazona cu ionul Ag^+ dă o coloraţie violetă sau Fe^{3+} cu ionul SCN^- o coloraţie roşie, aceştia se aleg luînd în considerare atît sensibilitatea reacţiei cît şi concentraţia, astfel încît coloraţia să apară cît mai aproape de punctul de echivalenţă, sau să dispară cît mai aproape de punctul de echivalenţă, dacă indicatorul este un reactiv pentru ionul care se titrează.

Pentru indicatorii compuşi organici care dau complecşi cu unul dintre ionii care participă la reacţia de titrare, dacă nu se cunoaşte sensibilitatea reacţiei respective în eprubetă, pe placa de porţelan sau pe hîrtia de filtru, este greu să se calculeze cu precizie concentraţia indicatorului astfel încît culoarea să apară aproape de punctul de echivalenţă. Această greutate se explică, pe de o parte, din condiţiile de lucru (în prezenţa precipitatului). şi condiţiile de existenţă a compusului colorat (care sînt deosebite faţa de cele amintite), iar pe de altă parte, prin constantele de stabilitate ale acestor complecşi care nu sînt întotdeauna cunoscute. De aceea, în aceste cazuri se

va pleca de la o soluţie cu o concentraţie precis determinată pe o altă cale care se va titra cu reactiv în prezenţa indicatorului. Cantitatea de indicator va fi astfel luată, încît pentru schimbarea, respectiv pentru apariţia sau dispariţia culorii, să se consume din biuretă volumul de soluţie care să fie cît mai aproape de volumul de echivalenţă.

Titrarea în prezenţa cromatului drept indicator se va efectua în soluţie neutră sau slab aclcalină, deoarece cromaţii fiind solubili în soluţii acide ($CrO_4^{2-} + H^+ \rightleftharpoons HCrO_4^-$), titrarea va fi însoţită de erori mari în plus, ceea ce va aduce cu sine un consum mai mare din soluţia cu care se titrează.

Trebuie menţionat faptul că indicatorii din această clasă, adică aceia care formează cu ionul cu care se titrează precipitate colorate, nu funcţionează strict reversibil. În porţiunea de lichid unde cade soluţia concentraţia ionului cu care se titrează este mare şi precipită cu indicatorul. Cum acest precipitat este mai solubil decît acela care se formează din reacţia de titrare, el va fi descompus de către ionii care se titrează. De exemplu Ag_2CrO_4 va fi descompus de către clorura care se află în soluţie, atît timp cît produsul de solubilitate al clorurii de argint se poate realiza deci pînă cînd $[Ag^+]\,[Cl^-] \geqslant S_{AgCl}$, respectiv pînă cînd $[Ag^+] \geqslant \frac{S_{AgCl}}{[Cl^-]}$. Cum pentru cromatul de argint $S = [Ag^+]^2 \cdot [CrO_4^{2-}]$ rezultă că $[Ag^+] = \sqrt{\frac{S_{Ag_2CrO_4}}{[CrO^{2-}]}}$ şi deci atît timp cît $\frac{S_{AgCl}}{[Cl^-]} \leqslant \sqrt{\frac{S_{Ag_2CrO_4}}{[CrO_4^{2-}]}}$, precipitatul de Ag_2CrO_4 se va dizolva datorită următoarei reacţii: $(Ag_2CrO_4)_s \rightleftharpoons (Ag_2CrO_4)_l = 2Ag^+ + CrO_4^{2-}$ (1), iar Ag_2CrO_4 dizolvat şi disociat va da naştere cu Cl^- la reacţia: $2Ag^+ + CrO_4^{2-} + 2Cl^- = 2AgCl + CrO_4^{2-}$. Echilibrul reacţiei (1) se va deplasa spre dreapta din cauza scăderii concentraţiei ionilor Ag^+, dar din cauză că viteza de dizolvare a precipitatelor este în general redusă şi mai ales aproape de punctul de echivalenţă cînd concentraţia în Cl^- este mică, dispariţia precipitatului are loc numai cu încetul şi de aceea, în cazul acestor indicatori, în general sfîrşitul titrării se află înaintea momentului cînd ar trebui să apară precipitatul colorat.

Din cauza fenomenelor de adsorbţie care au loc la suprafaţa precipitatului reacţiile la care pot participa ionii adsorbiţi se petrec cu viteză mai redusă; de aceea, toate consideraţiile teoretice expuse aici în legătură cu problema exactităţii titrării, ca de altfel în titrimetrie în general, vor trebui verificate pe cale experimentală cînd se vor stabili toate detaliile.

Acolo unde este posibil, se va da calculul exact al indicatorilor care dau compuşi coloraţi solubili, o dată cu descrierea diferitelor metode de determinare.

Comportarea indicatorilor interni care dau compuşi coloraţi solubili se poate asimila foarte bine cu aceea a indicatorilor de pH (p. 135). Alegerea acestor indicatori depinde deci de intervalul lor de viraj, care trebuie să fie cuprins între $pM_{(100-\varepsilon)\%}$ şi $pM_{(100+\varepsilon)\%}$.

Aşa cum s-a mai arătat, indicatorii reactivi ai cationilor, denumiţi şi indicatori metalocromici, au căpătat o mare extindere în titrimetria prin

precipitare. Iată unii: ditizona pentru Ag^+, Pb^{2+}, Bi^{3+}, Hg^{2+}, Cd^{2+} şi Zn^{2+}, difenilcarbazona pentru Hg^{2+}, Hg_2^{2+}, Ag^+ şi Zn^{2+}, violetul de pirocatechină pentru Bi^{3+} şi Th^{4+}, negrul-eriocrom T (erio T) pentru Mg^{2+} şi Zn^{2+}, xilenoloranjul pentru Pb^{2+}, piridil-(2-azo-4)-rezorcina (PAR) pentru Pb^{2+}, alizarina S pentru Ag^+, Hg_2^{2+}, Pb^{2+} şi Th^{4+} etc.

Fluorescein-complexonul (calceina), a cărui fluorescenţă este stinsă de ionii Ag^+, aparţine de asemenea acestei clase de indicatori. Trebuie menţionat că produsul AgInd (nefluorescent) se adsoarbe la suprafaţa precipitatului de AgBr, respectiv AgI, colorîndu-l în roz. Aşadar, acest reactiv este un *indicator metalocromic de adsorbţie.*

Este interesant de menţionat sistemul: complexonat cupric+1-(2-piridil-azo)-2-naftol (PAN), ca indicator pentru Pb^{2+} [3]. Colorantul PAN formează cu ionii Pb^{2+} un chelat foarte slab colorat în roz şi de aceea nu se poate folosi ca indicator pentru acest cation. În schimb colorantul PAN formează cu ionii Cu^{2+} un chelat intens colorat în roşu, reacţia fiind deci foarte sensibilă.

Între sistemul CuY^{2-} + PAN şi ionii de Pb^{2+} are loc următoarea reacţie, înceată la temperatura obişnuită, dar suficient de rapidă la 90°C.;

$$Pb^{2+} + CuY^{2-} + PAN^{2-} = PbY^{2-} + CuPAN.$$

Stabilitatea complexonatului de plumb este puţin mai mică decît a complexonatului de cupru ($K_{PbY} = 1{,}10 \cdot 10^{18}$ şi $K_{CuY} = 6{,}31 \cdot 10^{18}$), iar stabilitatea chelatului CuPAN este foarte mare. Din aceste motive, echilibrul în reacţia:

$$Pb^{2+} + CuY^{2-} \rightleftharpoons PbY^{2-} + Cu^{2+}$$

este deplasat spre dreapta chiar la concentraţii foarte mici de Pb^{2+}. În concluzie, titrarea prin precipitare cu Pb^{2+} în prezenţa acestor indicatori poate fi nu numai exactă, dar şi foarte precisă (viraj foarte net al indicatorului) [4,5].

Un sistem care funcţionează în acelaşi mod este şi amestecul MgY^{2-} + + erio T [6]. Cu ionii de Ba^{2+} are loc reacţia reversibilă:

$$MgY^{2-} + Ba^{2+} \rightleftharpoons BaY^{2-} + Mg^{2+}$$

al cărei echilibru este deplasat spre dreapta, deoarece ionii de Mg^{2+} sînt angajaţi în reacţia cu erio T, astfel:

$$Mg^{2+} + H_2I^- = MgI^- + 2H^+$$

odată cu trecerea culorii de la albastru la roşu. Şi în acest caz

$$K_{BaY^{2-}} < K_{MgY^{2-}} (K_{BaY^{2-}} = 5{,}70 \cdot 10^7 \text{ şi } K_{MgY^{2-}} = 4{,}90 \cdot 10^8), \text{ iar}$$

$$K_{MgI} < K_{BaI}.$$

Scanned with OKEN Scanner

b. Indicatori redox folosiţi în titrimetria prin precipitare

Indicatorii redox în titrimetria prin precipitare se folosesc numai acolo unde se poate realiza un sistem redox potrivit. Pentru a se înţelege mai bine această problemă, se va considera cazul titrării zincului cu ferocianura de potasiu. Are loc următoarea reacţie:

$$3ZnX_2 + 2K_4[Fe(CN)_6] = K_2Zn_3[Fe(CN)_6]_2 + 6KX.$$

Se formează ferocianura de zinc şi potasiu greu solubilă; la punctul de echivalenţă variaţia concentraţiei ionului $[Fe(CN)_6]^{4-}$ este mare. Dacă în soluţia de ferocianură se adaugă o anumită cantitate de fericianură de potasiu, care nu precipită cu ionii Zn^{2+}, ia naştere un sistem redox.

În decursul titrării concentraţia fericianurii se va modifica puţin. În schimb, concentraţia ferocianurii va creşte mult. Aşadar, în decursul titrării potenţialul soluţiei va scădea.

Variaţia bruscă a concentraţiei ferocianurii la punctul de echivalenţă este de natură să aducă cu sine o astfel de variaţie a potenţialului redox, încît un indicator redox potrivit să-şi schimbe culoarea. Pentru sistemul:

$$[Fe(CN)_6]^{3-} + e \rightleftharpoons [Fe(CN)_6]^{4-}$$

$$E = E_0 + 0{,}058 \lg \frac{[[Fe(CN)_6]^{3-}]}{[[Fe(CN)_4]^{4-}]};$$

E_0 este cunoscut din tabele, $[[Fe(CN)_6]^{3-}]$ se poate calcula din cantitatea de fericianură iniţial adăugată, iar la punctul de echivalentă se calculează şi concentraţia ionului ferocian $[Fe(CN)_6]^{4-}$ din produsul de solubilitate al ferocianurii de zinc şi potasiu. Cunoscînd aceste valori se va putea calcula indicatorul, respectiv valoarea potenţialului la care indicatorul va trebui să-şi schimbe culoarea. Dacă pentru:

$$K_2Zn_3[Fe(CN)_6]_2,\ S = [[Fe(CN)_6]^{4-}]^2 \cdot [Zn^{2+}]^3[K^+]^2 = 1{,}61 \cdot 10^{-30}$$

şi deoarece prin disocierea precipitatului,

$$[Zn^{2+}] = 3c;\ [K^+] = 2c \text{ şi } [[Fe(CN)_6]^{4-}] = 2c,$$

deci:

$$S = 3^3 \cdot 2^4 \cdot c^7,$$

de unde:

$$c = \sqrt[7]{\frac{S}{3^3 \cdot 2^4}} = \sqrt[7]{\frac{1{,}61 \cdot 10^{-30}}{432}} = 2{,}33 \cdot 10^{-5},$$

atunci:

$$[[Fe(CN)_6]^{4-}] = 4{,}66 \cdot 10^{-5}.$$

Dacă la punctul de echivalenţă:

$$[Fe(CN)_6]^{3-} = 10^{-3},$$

valoarea potenţialului este:

$$E = 0{,}60 + 0{,}058 \lg \frac{10^{-3}}{4{,}6 \cdot 10^{-5}} = 0{,}68 \text{ V}.$$

Se lucrează în soluţie de H_2SO_4, la $pH = 1$ şi, în aceste condiţii $E_0 = 0{,}60$ V.

În cazul de faţă este indicată difenilamina sau difenilbenzidina (soluţie 1% în H_2SO_4 conc.), care la sfîrşitul titrării se decolorează (forma redusă) [7].

În decursul titrării potenţialul scade deoarece creşte concentraţia ferocianurii, variaţia bruscă avînd loc în jurul valorii de 0,62 V.

Aceleaşi consideraţii teoretice sînt valabile şi pentru titrarea inversă. În acest caz potenţialul va creşte în decursul titrării. Se poate folosi de asemenea difenilbenzidina sau *o*-dianisidina ca indicator redox.

Din cele expuse reiese că indicatorii redox se pot folosi în titrimetria prin precipitare (titrarea neredox) numai dacă în soluţie se găseşte un sistem redox care evoluează odată cu desfăşurarea titrării. Împreună cu indicatorul care-şi schimbă culoarea, acest sistem redox funcţionează ca un senzor (traductor) chimic.

Posibilitatea folosirii indicatorilor redox în titrimetria prin precipitare există şi cînd cationul metalic cu care se titrează se poate reduce cu viteză mare de către indicator, care se oxidează. Reacţia care are loc în acest caz este următoarea:

$$I_{red} + M^{n+} = I_{ox} + M^{(n-m)+}$$

Este cazul ionilor Ag^+ şi Hg_2^{2+}, iar ca indicator se foloseşte 4-metoxi-4-amino-difenilamina [8]. Proprietăţile acestui indicator, denumit şi albastru-variamin, sînt descrise la cap. Complexometrie (p. 575).

Cele două sisteme redox, la a căror evoluţie în decursul titrării este sensibil indicatorul, sînt:

$$Ag^+ + e = Ag \quad (E_0 = 0{,}80 \text{ V}) \text{ şi}$$

$$Hg_2^{2+} + 2e = 2Hg \quad (E_0 = 0{,}80 \text{ V}).$$

c. Indicatori de adsorbţie

Indicatorii de adsorbţie se pot defini ca fiind acele substanţe care îşi modifică fie culoarea, fie fluorescenţa, atunci cînd se fixează prin adsorbţie pe o interfaţă, adică în cazul concret, pe suprafaţa unui precipitat. Indicatorii de adsorbţie se pot împărţi aşadar în:

— indicatori de adsorbţie în lumină albă (de culoare) şi
— indicatori de adsorbţie de fluorescenţă (în lumină ultravioletă).

Scanned with OKEN Scanner

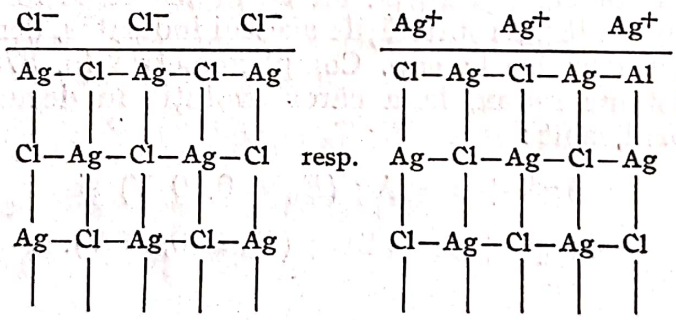
Datorită tensiunii superficiale la suprafaţa de separaţie solid-lichid, moleculele sau ionii substanţei dizolvate în lichid care pot micşora tensiunea superficială se vor acumula pe această suprafaţă, odată deci cu scăderea tensiunii superficiale. Este fenomenul de adsorbţie pozitivă care duce aşadar la o creştere a concentraţiei substanţei dizolvate în stratul de lichid din imediata vecinătate a corpului solid, strat care se numeşte peliculă superficială. În cazul precipitatelor, fenomenul are loc la suprafaţa precipitatului şi este însoţit de o micşorare a energiei libere a sistemului.

Intensitatea fenomenului de adsorbţie, printre altele, este condiţionată într-o măsură mare de natura fazei solide. Pentru precipitatele cristaline, atomii de la suprafaţă au forţele de coeziune (forţele de reţea) nesaturate (nesatisfăcute). Cu cît aceste forţe sînt mai puternice, respectiv cu cît forţele reţelei cristaline sînt mai puternice, cu atît adsorbţia este mai puternică şi moleculele adsorbite vor fi mai puternic orientate pe suprafaţă.

Din acest punct de vedere adsorbţia se poate asemăna cu cristalizarea şi, prin urmare, dintre mai mulţi ioni prezenţi în soluţia în care se găseşte precipitatul, în primul rînd vor fi adsorbite moleculele sau ionii comuni cu ai precipitatului, care deci îi pot completa reţeaua cristalină (aceia care pot face parte din reţea, respectiv acei care pot înlocui particulele reţelei) [9].

În conformitate cu acest punct de vedere, verificat de altfel şi pe cale experimentală, într-o soluţie de KCl, clorura de argint va adsorbi la suprafaţă ioni de Cl^- ,ionii de K^+ rămînînd în soluţie ; într-o soluţie de $AgNO_3$, clorura de argint va adsorbi ionii de Ag^+, în timp ce ionii de NO_3^- rămîn în soluţie.

Atît ionii adsorbiţi de Cl^- în primul caz, cît şi cei de Ag^+ în cel de-al doilea caz, par să completeze reţeaua cristalină a clorurii de argint. Schematic se poate reprezenta comportarea clorurii de argint din acest punct de vedere în modul următor :



Se admite că fenomenul, aşa cum a fost descris, se datoreşte forţelor de natură chimică, putînd fi asimilat oarecum cu o reacţie chimică şi ceea ce este important din punct de vedere al analizei chimice, aşa după cum se va vedea, este această adsorbţie selectivă a diferiţilor ioni sau molecule. Datorită acestei adsorbţii selective, unii ioni sau molecule vor putea deplasa pe alţii, care în prealabil au fost adsorbiţi pe suprafaţa precipitatului. Prezintă de asemenea importanţă, din punct de vedere al titrimetriei prin precipitare, posibilitatea adsorbţiei concomitente a mai multor ioni sau molecule.

Scanned with OKEN Scanner

1. **Mecanismul schimbării de culoare a indicatorilor de adsorbţie.** Pentru explicarea schimbării culorii indicatorilor de adsorbţie, sînt două teorii:

a) *Teoria polarizării moleculare* [10, 11]. După această teorie schimbarea culorii s-ar datora deformării (polarizării) moleculelor indicatorului în cîmpul de forţe de la suprafaţa precipitatului [12]. În sprijinul acestei teorii se pot aduce următoarele fapte experimentale: dacă se adaugă în soluţia (25 ml) de eozinat de sodiu de concentraţie $8 \cdot 10^{-5}\ m$, 1 ml soluţie $10^{-1}\ m$ de $AgNO_3$, culoarea roză a soluţiei nu se schimbă; în aceste condiţii de concentraţie, eozinatul de argint este solubil. Adăugînd cîteva picături dintr-o soluţie de bromură, se va forma bromura de argint; precipitatul de AgBr se colorează în roşu-violet, culoarea intensificîndu-se odată cu adaosul de bromură. Cînd bromura va fi în exces, culoarea roşie-violet dispare şi revine culoarea roză a eozinatului de sodiu. Aşadar, indicatorul funcţionează reversibil în acest caz. Pentru un nou adaos de $AgNO_3$, culoarea revine la roşu-violet, apoi cu exces de bromură din nou la roz.

Schematic, funcţionarea indicatorului se poate reprezenta în modul următor:

$$\underbrace{AgNO_3 + \text{eozinat}^-}_{\text{roz}}; \quad \underbrace{AgNO_3 + \text{eozinat}^-}_{\text{roz}} + Br^-_{in\ deficit} =$$

$$= \underbrace{AgBr \mid Ag^+ \mid \text{eozinat}^-}_{\text{roşu-violet}} + NO_3^-; \quad \underbrace{AgBr \mid Ag^+ \mid \text{eozinat}^-}_{\text{roşu-violet}} + Br^-_{in\ exces} =$$

$$= \underbrace{AgBr \mid Br^- + \text{eozinat}^-}_{\text{roz}}; \quad \underbrace{AgBr \mid Br^- + \text{eozinat}^-}_{\text{roz}} + Ag^+_{in\ exces} =$$

$$= \underbrace{AgBr \mid Ag^+ \mid \text{eozinat}^-}_{\text{roşu-violet}} \text{ etc.}$$

Schimbarea de culoare are loc deci din cauza adsorbţiei anionilor de eozinat, odată cu excesul de cation de Ag^+ şi cînd molecula indicatorului este deformată ea îşi schimbă totodată şi culoarea. Excesul de bromură scoate ionii de argint din pelicula de adsorbţie, formînd AgBr, şi ionii indicatorului scapă din „complexul adsorbant", ajungînd din nou în soluţie, pe care o colorează în roz. Cu alte cuvinte, ionii Br^- vor deplasa ionii de eozinat de la suprafaţa precipitatului.

Se poate spune deci că indicatorul care se adaugă este un indicator pentru ionii de argint adsorbiţi la suprafaţa precipitatului.

Pentru verificarea acestui punct de vedere, ar trebui ca o substanţă colorată, care prin disociere să treacă în cationi coloraţi (eozina prin disociere trece în anioni coloraţi), să coloreze precipitatul de AgBr, care într-o soluţie de KBr, a adsorbit la suprafaţă ionii de Br^-. Într-adevăr, în aceste condiţii adăugînd în soluţie un colorant bazic şi anume rodamina 6G, precipitatul de AgBr se colorează intens; pentru titrarea Ag^+ cu Cl^- este adecvată rodamina G extra. În aceste cazuri, substanţele amintite sînt

indicatori pentru ionii de Br^-, respectiv de Cl^-, adsorbiţi la suprafaţa precipitatului de halogenură de argint.

În concluzie deci, pentru titrarea Ag^+ cu halogenuri (anioni) se vor folosi indicatori bazici (care prin disociere trec în cationi coloraţi), iar pentru titrarea halogenurilor (anioni) se vor folosi indicatori acizi (care prin disociere trec în anioni coloraţi).

Titrarea anionilor cu ajutorul cationilor, în prezenţa indicatorilor de adsorbţie acizi, se poate reprezenta schematic în modul următor:

$$\underbrace{B_nX_m|X^{m-} + I^-}_{\text{culoarea}_1\text{ (înainte de punctul de echivalenţă)}} + \underset{\text{exces}}{B^{m+}} = \underbrace{B_nX_m|B^{m+}|I^-}_{\text{culoarea}_2\text{ (la punctul şi după punctul de echivalenţă)}}$$

Titrarea cationilor cu ajutorul anionilor în prezenţa indicatorilor de adsorbţie bazici, se poate reprezenta schematic în modul următor:

$$\underbrace{B_nX_m|B^{m+} + I^+}_{\text{culoarea}_1\text{ (înainte de punctul de echivalenţă)}} + \underset{\text{exces}}{X^{n-}} = \underbrace{B_nX_m|X^{n-}|I^+}_{\text{culoarea}_2\text{ (la punctul şi după punctul de echivalenţă)}}$$

Pentru utilizarea cu succes a indicatorilor de adsorbţie, aceştia trebuie să întrunească încă o condiţie, şi anume:

— anionul indicatorului să poată fi deplasat de la suprafaţa precipitatului de către anionul (halogenură) care se titrează cu un cation (Ag^+), altfel precipitatul de halogenură de argint se va colora din cauza adsorbţiei indicatorului încă înaintea punctului de echivalenţă respectiv.

— cationul indicatorului să poată fi deplasat de la suprafaţa precipitatului de către cationul care se titrează (Ag^+) cu un anion (halogenură) altfel şi în acest caz precipitatul de halogenură se va colora din cauza adsorbţiei indicatorului, încă înainte de punctul de echivalenţă.

Astfel, clorurile nu pot fi titrate cuAg^+ în prezenţa eozinei (eozinat de sodiu), deoarece la suprafaţa clorurii de argint care se formează, anionii Cl^- nu pot deplasa în întregime anionii de eozină şi în consecinţă indicatorul va fi adsorbit încă înaintea punctului de echivalenţă, colorînd totodată precipitatul de clorură de argint.

Titrarea în acest caz se poate efectua cu succes în prezenţa fluoresceinei, deoarece acest indicator poate fi deplasat de la suprafaţa precipitatului de către Cl^- şi în consecinţă se va putea adsorbi numai la punctul de echivalenţă, cînd concentraţia în ioni Cl^- va fi extrem de redusă şi cînd excesul de Ag^+ adsorbit va colora de asemenea intens precipitatul de AgCl.

Puterea de a se fixa prin adsorbţie în seria halogenurilor creşte de la Cl^- la I^- şi de aceea, în general, un indicator de adsorbţie cu caracter acid, poate fi indicat pentru titrarea unui sau mai multor anioni (cu un cation) şi să nu fie indicat pentru titrarea altora.

Astfel, după cum s-a arătat, eozina nu este indicată pentru titrarea clorurilor cu Ag^+, în timp ce pentru titrarea bromurilor şi iodurilor este indicată. Ionii Br^- şi I^-, putîndu-se fixa prin adsorbţie cu o putere mai

Scanned with OKEN Scanner

mare decît ionii de Cl^-, eozina va putea fi deci deplasată de către Br^- şi I^- şi în consecinţă poate fi folosită cu succes la titrarea bromurilor şi iodurilor cu Ag^+.

Din acelaşi motiv fluoresceina, care este indicată pentru titrarea clorurilor, va fi indicată şi pentru titrarea bromurilor şi iodurilor.

Aşa după cum s-a arătat mai înainte, indicatorii de adsorbţie sînt fie acizi slabi (pentru titrarea anionilor cu B^{m+}), fie baze slabe (pentru titrarea cationilor cu A^{n-}) şi de aceea, comportarea lor va depinde mult de gradul lor de disociaţie, adică de concentraţia anionului, respectiv a cationului. În consecinţă, concentraţia în ioni de hidrogen, putînd modifica echilibrul de disociaţie al indicatorului, va avea de asemenea o influenţă apreciabilă asupra comportării acestuia în soluţie.

Astfel, de unde fluoresceina se poate folosi pentru titrarea clorurilor în soluţie neutră, nu se mai poate folosi la titrarea clorurilor în soluţie acidă. Pentru titrarea bromurilor, iodurilor şi sulfocianurilor, eozina se poate utiliza, cu succes, atît, în soluţie neutră cît şi în soluţie acidă, pînă la $pH \approx 2$.

Pentru indicatorii de adsorbţie cu un caracter bazic (pentru titrarea cationilor cu anioni), concentraţia în ioni de hidrogen influenţează pe de o parte gradul de disociaţie, care va creşte o dată cu creşterea $[H^+]$, deoarece echilibrul $IOH \rightleftharpoons I^+ + OH^-$ va fi deplasat spre dreapta din cauza reacţiei: $H^+ + OH^- \rightleftharpoons H_2O$. Pe de altă parte, concentraţia în ioni de hidrogen pentru aceşti indicatori influenţează deplasarea cationului indicatorului sării de la suprafaţa precipitatului care a fost eventual fixat înaintea punctului de echivalenţă.

Ca şi alţi ioni, şi ionul H^+ poate avea o influenţă asupra stabilităţii precipitatului şi de aceea şi din acest punct de vedere concentraţia în ioni de hidrogen are un rol în titrimetria prin formare de precipitate în prezenţa indicatorilor de adsorbţie.

În concluzie, se poate spune că următorii factori au o influenţă asupra comportării ca indicator de adsorbţie a unei substanţe oarecare: potenţialul de adsorbţie al precipitatului faţă de ionii indicatorului, solubilitatea compusului dintre indicator şi ionul cu care se titrează şi constanta de disociaţie a indicatorului.

Pentru exactitatea titrării are influenţă şi suprafaţa precipitatului: cu cît aceasta va fi mai mare, cu atît virajul indicatorului va fi mai net şi, în consecinţă, sfîrşitul titrării va fi sesizat mai uşor şi titrarea va fi mai exactă. Din acest motiv, precipitatele care coagulează înaintea punctului de echivalenţă se stabilizează ca sol cu ajutorul unui coloid protector, de exemplu cu o soluţie de dextrină sau amidon 2%.

Deoarece potenţialul de adsorbţie creşte odată cu creşterea sarcinii ionilor, problema utilizării indicatorilor de adsorbţie la titrarea ionilor cu sarcină mai mare decît 1 se complică.

Trebuie menţionat că proprietatea de a colora indicatorul prin deformarea moleculelor sale adsorbite, odată cu ionii cu care se titrează (după această teorie), este o proprietate generală a ionilor.

b) *Teoria acido-bazică a indicatorilor de adsorbţie* [13]. După această teorie, indicatorul s-ar adsorbi de la începutul titrării la suprafaţa preci-

pitatului. Indicatorul este un acid slab sau o bază slabă. Gradul de disociaţie al indicatorului adsorbit la suprafaţa precipitatului va fi modificat, odată cu schimbarea culorii sale, după cum la suprafaţa precipitatului, alături de moleculele sale, se vor găsi adsorbiţi anioni sau cationi. Cînd se vor găsi adsorbiţi anioni, gradul de disociaţie al indicatorului acid va scădea, deoarece echilibrul $HI \rightleftharpoons H^+ + I^-$ va fi deplasat spre stînga, datorită faptului că ionii de hidrogen vor fi fixaţi (atraşi) şi de anionii prezenţi în stratul de adsorbţie. În aceste condiţii, în schimb, gradul de disociaţie al indicatorului bazic adsorbit va creşte, deoarece echilibrul $IOH \rightleftharpoons I^+ + OH^-$ va fi deplasat spre dreapta datorită respingerii ionilor OH^- de către anionii prezenţi în acelaşi strat de adsorbţie.

Plecînd de la aceleaşi consideraţii cînd vor fi cationi adsorbiţi, gradul de disociaţie al indicatorului acid va creşte prin îndepărtarea cationilor H^+ ($HI \rightleftharpoons H^+ + I^-$), iar pentru indicatorul bazic, gradul de disociere va scădea, datorită atracţiei ionilor OH^- de către cation ($IOH \rightleftharpoons I^+ + OH^-$)

În sprijinul acestei teorii se poate aduce, de exemplu, comportarea *p*-etoxicrisoidinei în soluţia de $AgNO_3$ care se titrează cu KI. Odată cu adaosul de KI, se formează precipitatul de AgI, care adsoarbe odată cu ionii de Ag^+ şi indicatorul. Datorită prezenţei în stratul de adsorbţie a ionilor de Ag^+, aceştia vor respinge protonii din moleculele indicatorului de asemenea adsorbit.

La punctul de echivalenţă, şi după acesta, în stratul de adsorbţie în locul cationilor de Ag^+ se vor fixa anionii I^- care vor atrage ionii de H^+ din soluţie, şi astfel *p*H-ul soluţiei va creşte, deoarece concentraţia in ioni de hidrogen scade, ceea ce de fapt se şi constată experimental. Înainte de punctul de echivalenţă (în prezenţa ionilor de Ag^+), gradul de disociaţie al indicatorului va fi mărit, precipitatul avînd culoarea galbenă; după punctul de echivalenţă (în prezenţa ionilor de I^-), gradul de disociaţie al indicatorului va fi micşorat, precipitatul colorîndu-se în roşu ca zmeura.

Invers, dacă se titrează KI în prezenţa *p*-etoxicrisoidinei cu $AgNO_3$, înainte de punctul de echivalenţă, precipitatul (care adsoarbe ionii de I^-) va fi roşu ca zmeura şi după punctul de echivalenţă (cînd adsoarbe ioni de Ag^+) va fi colorat în galben odată cu scăderea bruscă a *p*H-ului, datorită trimiterii de ioni de H^+ în soluţie prin respingerea acestora din stratul de adsorbţie de către ionii de Ag^+, de asemenea adsorbiţi.

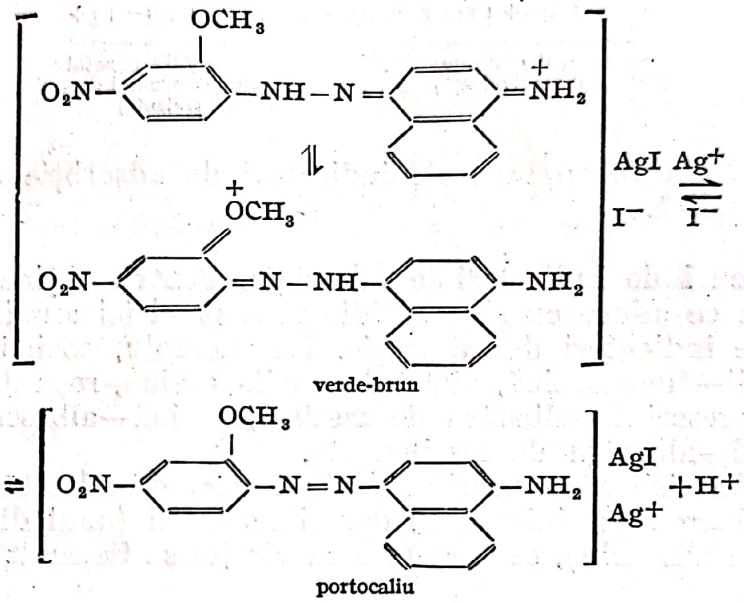
Datorită deci (după această teorie) variaţiei maxime la punctul de echivalenţă a gradului de disociaţie al indicatorului adsorbit, deci atunci cînd $[Ag^+] = [I^-]$, are loc şi variaţia maximă a culorii indicatorului, care din acest motiv poate fi folosit pentru sesizarea sfîrşitului titrării în care are loc formarea unui precipitat.

După această teorie, ca indicatori de adsorbţie se vor putea folosi numai acei indicatori acido-bazici care pe de o parte, vor avea intervalul de viraj la punctul de echivalenţă al titrării prin precipitare, adică în condiţiile de adsorbţie de la punctul de echivalenţă, iar pe de altă parte, acest interval de viraj la punctul de echivalenţă va fi suficient de mic. De exemplu, *p*-etoxicrisoidina nu poate fi folosită la titrarea Ag^+ cu Br^- şi Cl^- sau invers, deoarece, pe de o parte, schimbarea de culoare nu are loc la punctul de

Scanned with OKEN Scanner

echivalenţă, iar pe de altă parte, variaţia *p*H-ului în acest caz este prea redusă.

Într-un mod cu totul general teoria Pungor-Schulek, consideră pe de o parte adsorbţia indicatorului ca un proces primar, iar pe de altă parte că schimbarea de culoare se datoreşte modificării uneia din constantele fizico-chimice ale indicatorului adsorbit (constanta de disociere, potenţialul redox etc.), evident odată cu modificarea structurii şi a gradului său de disociere. În acest sens se poate da următorul exemplu [14] privitor la *p*-nitro-*o*-metoxifenilazo-α-naftilamină (indicator amfoteric).



La titrarea $I^- + Ag^+$, la punctul de echivalenţă *p*H-ul scade cu 0,10—0,15.

Din consideraţiile expuse în cadrul acestei teorii, reiese că şi în acest caz funcţionarea indicatorului poate fi modificată de $[H^+]$. În concluzie se poate spune că asupra comportării indicatorului de adsorbţie au influenţă potenţialul de adsorbţie al indicatorului la suprafaţa precipitatului şi constanta sa de disociaţie.

După această teorie, funcţionarea indicatorilor de adsorbţie se poate reprezenta schematic în modul următor:

Titrarea anionilor cu B^{m+}

Indicatori acizi

$$\underbrace{B_nX_m \mid X^{n-} \mid IH}_{\text{culoarea}_1\ \text{(înainte de punctul de echivalenţă)}} + \underset{exces}{B^{m+}} = \underbrace{B_nX_m \mid B^{m+} \mid I^-}_{\text{culoarea}_2\ \text{(la punctul şi după punctul de echivalenţă)}}$$

Indicatori bazici

$$\underbrace{B_nX_m \mid X^{n-} \mid I^+}_{\text{culoarea}_1\ \text{(înainte de punctul de echivalenţă)}} + \underset{exces}{B^{m+}} = \underbrace{B_nX_m \mid B^{m+} \mid IOH}_{\text{culoarea}_2\ \text{(la punctul şi după punctul de echivalenţă)}}$$

Titrarea cationilor cu X^{n-}

Indicatori acizi

$$\underbrace{B_nX_m \mid B^{m+} \mid I^-}_{\text{culoarea}_1\ \text{(înainte de punctul de echivalență}} + \underset{exces}{X^{n-}} = \underbrace{B_nX_m \mid X^{n-} \mid IH}_{\text{culoarea}_2\ \text{(la punctul și după punctul de echivalență)}}$$

Indicatori bazici

$$\underbrace{B_nX_m \mid B^{m+} \mid IOH}_{\text{culoarea}_1\ \text{(înainte de punctul de echivalență)}} + X^{n-} = \underbrace{B_nX_m \mid X^{n-} \mid I^+}_{\text{culoarea}_2\ \text{(la punctul și după punctul de echivalență)}}$$

Tabela 104 conține o serie de indicatori de adsorbție dintre cei mai utilizați în analiză.

2. **Amestecuri de indicatori de adsorbție.** Pentru obținerea unui viraj mai net, ceea ce aduce cu sine o ridicare a preciziei analizei, se folosesc amestecuri de indicatori de adsorbție. De exemplu, eozină—fluoresceină, violet de metil—fluoresceină, violet de metil—eozină, roșu de metil—violet de metil, fluoresceină—albastru de metilen, eozină—albastru de metilen, roșu de metil—albastru de metilen etc.

În cazul folosirii amestecurilor de indicatori de adsorbție, se schimbă nu numai culoarea precipitatului, dar și a soluției (unul din componenții amestecului se adsoarbe), ceea ce face ca virajul să fie mult mai net.

3. **Indicatori de adsorbție fluorescenți.** Sînt o serie de combinații care prin adsorbție la suprafața precipitatelor își schimbă fluorescența; aceștia sînt indicatorii de adsorbție de fluorescență. Pentru sesizarea sfîrșitului titrării în prezența acestor indicatori, este necesar să se lucreze la lumina ultravioletă dată de o lampă cu vapori de mercur. Este de notat că intensitatea fluorescenței are valoarea maximă numai între anumite limite de *p*H.

În cele ce urmează se dau o serie dintre acești indicatori.

Fluoresceina se folosește pentru titrarea Cl^-, Br^-, I^-, SCN^-, cu Ag^+ și invers, în soluții cu $pH > 6$, cînd are intensitatea maximă de fluorescență. Soluția nu poate avea $pH > 10$, deoarece Ag^+ ar precipita ca Ag_2O. La punctul de echivalență, fluorescența albastră a suspensiei precipitatului dispare, sau invers.

Eozina are fluorescența maximă între $pH = 4-10$. Se folosește pentru titrarea Br^-, I^-, SCN^-, cu Ag^+, sau invers. La punctul de echivalență, fluorescența trece de la roșu la violet, sau invers.

Diclorfluoresceina se folosește pentru titrarea Cl^- cu Ag^+, sau invers. Fluorescența verde dispare la punctul de echivalență, sau invers.

Umbeliferona, β-naftolul, acidul β-naftolsulfonic și floxina pot fi utilizați de asemenea la titrarea în lumină ultravioletă a halogenurilor cu Ag^+.

Scanned with OKEN Scanner

Tabela 104

Indicatori de adsorbţie

Indicatorul	Soluţia indicatorului	Titrarea la care se foloseşte
Eozina	Sare de sodiu în soluţie apoasă 0,5%	Br^-, I^-, SCN^-, cu Ag^+; Ag^+ cu Br^-; Pb^{2+} cu MoO_4^{2-}; SO_4^{2-} cu Pb^{2+} (Se lucrează în soluţie slab azotică sau acetică)
Fluoresceina	Sarea de sodiu (uranină) soluţie apoasă 0,2% sau fluoresceină 0,2% în alcool etilic	Cl^-, Br^-, I^-, CN^-, SCN^-, CNO^-, $SeCN^-$, SeO_3^{2-} cu Ag^+; Ag^+ cu Cl^-; HCl, H_2SO_4 cu NaOH în prezenţă de urme de Sn^{2+} HNO_3 cu NaOH în prezenţă de Pb^{2+} sau de BiO^+; SO_4^{2-} cu $Ba(OH)_2$; Pb^{2+} cu NaOH
Diclorfluoresceină	Soluţie 0,05% în alcool de 70%	Cl^- cu Ag^+
Dibrom-fluoroesceină	Soluţie 0,1% în NaOH cît este necesar	PO_4^{3-} cu $Pb(CH_3—COO)_2$; Pb^{2+} cu NaOH
Diiodfluoresceină	Sarea de sodiu în soluţie apoasă 1%	I^-, Cl^- cu Ag^+
Difenilamină(albastru de difenilamină)	Soluţie 1% în H_2SO_4 conc. din care se iau 3 picături + +10 ml H_2SO_4 5*m*+1 picătură $K_2Cr_2O_7$ sau KJO_3 sau $KBrO_3$	Cl^-, Br^-, cu Ag^+
Albastru de bromfenol	Sarea de sodiu soluţie apoasă 0,1%	Cl^-, Br^-, SCN^- cu Ag_+; Cl^-, Br^- cu Hg_2^{2+},; Hg_2^{2+} cu Cl^- şi Br^-
Roşu de metil	Soluţie 0,2% în alcool	SO_4^{2-} cu Ba^{2+}; Zn^{2+}cu $[Fe(CN)_6]^{4-}$; Cl^- cu Ag^+
Roşu de clorfenol	Soluţie 0,1% în alcool de 20%	Br^-, I^-, SCN^- cu Ag^+
Alizarinsulfonatul de sodiu (alizarina S)	Soluţie apoasă 0,1%	Br^-, SCN^- cu Ag^+; Pb^{2+} cu MoO_4^{2-} MoO_4^{2-} cu Pb^{2+}
p-Etoxicrisoidină	Soluţie alcoolică 0,2%	Ag^+ cu I^-; I^- cu Ag^+
Rodamina 6G	Azotatul soluţie apoasă 0,2%	Ag^+ cu Br^-
Tropeolina 00	Soluţie aposă 0,2%	Cl^- cu Ag^+
Difenilcarbazida	Soluţie alcoolică 0,2%	SCN^- cu Ag^+
Eriocrom negru T (erio T)	Soluţie apoasă 0,2%	Cl^-, Br^-, I^-, SCN^- cu Ag^+

Scanned with OKEN Scanner

d. Indicatori de redox-adsorbţie

O clasă mai nouă de indicatori folosiţi la titrarea soluţiilor de Ag^+ cu SCN^- sau cu I^- o constituie indicatorii de redox-adsorbţie.

Funcţionarea acestor indicatori se bazează pe reacţia de culoare, foarte sensibilă, dintre ionul Cu^{2+} în prezenţă de benzidină, toluidină etc., şi CN^- [15], Br^-,I^- [16] sau SCN^- [17]. Se adaugă în soluţia ionului Ag^+, 0,5 ml soluţie 1% de $Cu(NO_3)_2$ şi cîteva picături dintr-o soluţie de benzidină în acid acestic [18] sau sulfat de benzidină, sau o soluţie 1% alcoolică de *o*-toluidină [19] ori *o*-dianisidină [20]. Se titrează apoi cu o soluţie de SCN^-, Br^- sau I^-. Excesul de tiocianat, bromură sau iodură face ca precipitatul să se coloreze (albastru, violet etc.).

Pentru a explica colorarea precipitatului s-ar putea admite că are loc o oxidare a bazei organice (benzidina la albastru de benzidină etc.), de către halogenul liber care apare (la exces de reactiv), în conformitate cu următoarele reacţii:

$$Cu^{2+} + 2X^- = CuX_2$$

$$2CuX_2 = 2CuX + X_2 \text{ (reacţie de dismutaţie)}$$

$$Bzd_{red} + X_2 = 2HX \cdot Bzd_{oxid} \text{ (reacţie de oxidare).}$$

Deoarece soluţia se colorează (mai slab) şi dacă $X^- = C_2O_4^{2-}$ sau SO_3^{2-} [21], mecanismul apariţiei culorii în prezenţa de Cu^{2+} nu poate fi pus pe socoteala dismutaţiei compusului CuX_2. Chiar în cazul în care $X = SCN^-$, greu s-ar putea admite posibilitatea apariţiei culorii de pe urma reacţiei $Bzd_{red} + X_2 = 2HX \cdot Bzd_{oxid}$, deoarece, prin barbotarea gazului $(SCN)_2$ în soluţia de benzidină, nu are loc nici o schimbare a culorii. Foarte probabil, schimbarea culorii se datoreşte următoarei reacţii:

$$2[Cu\ bzd_{red}]X_2 \rightleftharpoons [Cu\ bzd_{red}]X + [Cu\ bzd_{oxid}]X + 2HX,$$

deci o reacţie în care ionul Cu^{2+} este oxidantul bazei organice. Această oxidare are loc numai odată cu formarea compusului $[Cu\ Bzd_{red}]X_2$.

Trebuie menţionat că în soluţii diluate de Cu^{2+} + benzidină, adaosul de SCN^- nu provoacă decît o foarte slabă intensificare a culorii. Dacă se adaugă însă o mică cantitate de Ag^+, atunci excesul de SCN^- provoacă o puternică colorare a soluţiei. Rezultă de aici că reacţia de oxidare a leucobazei este extrem de mult favorizată de prezenţa precipitatului de AgX. Se poate afirma de aceea, că reacţia redox are practic loc la punctul de echivalenţă ori numai între reactanţii adsorbiţi, ori că reacţia de oxidare a leucobazei este puternic deplasată spre dreapta prin adsorbţia la suprafaţa precipitatului a produsului de oxidare.

După punctul de echivalenţă, odată cu dispariţia ionilor de Ag^+ de la suprafaţa precipitatului de AgX, se vor adsorbi ionii coloraţi $[Cu\ bzd_{oxid}]^+$

sau $[H_2bzd_{oxid}]^{2+}$ ce pot rezulta din disocierea complexului $[Cu\ bzd_{oxid}]^+$ după reacţia:

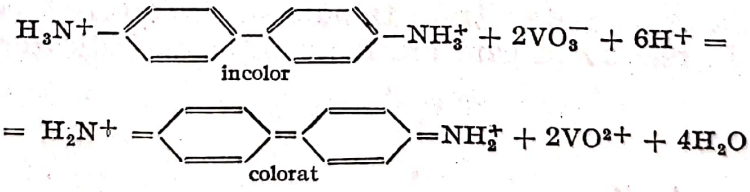
$$[Cu\ bzd_{oxid}]^+ + 2H^+ = Cu^+ + [H_2\ bzd_{oxid}]^{2+},$$

iar precipitatul se va colora.

Deci, datorită acestor transformări redox, apare pînă la urmă produsul de oxidare al bazei organice intens colorat şi se adsoarbe la suprafaţa precipitatului. De aici şi denumirea ce li s-a dat, de indicatori de oxido-adsorbţie.

Din această clasă de indicatori fac parte şi alte sisteme decît acelea descrise, adică Cu^{2+} + bază organică, ca, de exemplu, sistemul VO_3^- + benzidină, folosit atît pentru titrarea Ag^+ cu Br^- cît şi a Cl^-, Br^-, I^- şi SCN^- cu Ag^+ [22], sistemul Au^{3+} + *o*-dianisidină — pentru titrarea Ag^+ cu I^- [23], sistemul Fe^{3+} + benzidină pentru titrarea Cl^- + Ag^+ [24], titrarea Ag^+ cu I^-, a Br^- şi I^- cu Ag^+ [25], sistemul Fe^{3+} + *o*-toluidină şi Fe^{3+} + *o*-dianisidină pentru titrarea Cl^- + Ag^+ [24], titrarea Cl^- + + Hg_2^{2+} şi Hg_2^{2+} + Cl^- [26]. În cazul titrării Cl^-, Br^-, I^- şi SCN^- cu Ag^+, culoarea precipitatului trece la punctul de echivalenţă de la violet la galben.

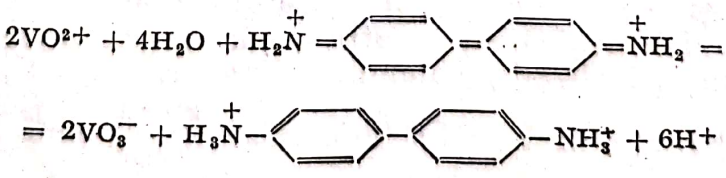
Pentru a explica mecanismul funcţionării indicatorului în acest caz, trebuie menţionat că în soluţia azotică (pînă la 1,4 *n* HNO_3) în care are loc titrarea, prin adaos de VO_3^- + benzidină + X^- culoarea este doar slab gălbuie (în soluţie acidă VO_3^- trece la acid decavanadic $H_6V_{10}O_{28}$). Aşadar leucobaza nu se oxidează în absenţa precipitatului AgX. Prin adaos de Ag^+ se formează precipitatul de AgX colorat în violet, iar la punctul de echivalenţă, cu excesul de Ag^+ se decolorează. Trebuie să admitem că benzidina este adsorbită încă înainte de punctul de echivalenţă, împreună cu X^-, şi că numai în această stare poate fi oxidată la compusul albastru de către vanadat, după reacţia:



$$H_3N^+-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_4-NH_3^+ + 2VO_3^- + 6H^+ =$$

$$= H_2N^+=\text{C}_6\text{H}_4=\text{C}_6\text{H}_4=NH_2^+ + 2VO^{2+} + 4H_2O$$

După punctul de echivalenţă, odată cu adsorbţia ionilor de Ag^+, cationul colorat se desoarbe şi se reduce la forma incoloră după reacţia:



$$2VO^{2+} + 4H_2O + H_2\overset{+}{N}=\text{C}_6\text{H}_4=\text{C}_6\text{H}_4=\overset{+}{N}H_2 =$$

$$= 2VO_3^- + H_3\overset{+}{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_4-NH_3^+ + 6H^+$$

La titrarea Ag^+ cu Br^-, schimbarea de culoare trebuie să fie inversă, adică de la galben la violet. De fapt, schimbarea de culoare are loc de la

galben-verzui la violet şi aceasta, desigur, din cauza oxidării încă înaintea punctului de echivalenţă a unei părţi a indicatorului de către ionii de Ag^+.

Trebuie menţionat că amestecurile VO_3^- + benzidină şi VO_3^- + benzidină + Ag^+ nu-şi schimbă culoarea (slab gălbuie) timp îndelungat, în timp ce amestecul AgX + benzidină + Ag^+ se colorează încet, prin şedere, în galben-verzui. După punctul de echivalenţă, la suprafaţa precipitatului se adsorb ionii de Br^- odată cu indicatorul I^+, care în această stare (adsorbit) este oxidat de ionul VO_3^-.

Avînd în vedere că în unele cazuri trebuie admis că indicatorul adsorbit se reduce la punctul de echivalenţă (titrarea X^- + Ag^+), este mai potrivit ca aceste sisteme de indicare să se numească *indicatori de redox-adsorbţie.*

Ca o regulă generală, trebuie ştiut că în titrimetria prin precipitare nu se poate folosi un indicator a cărui culoare de viraj este complementară cu aceea a precipitatului, dacă acesta este colorat. Trebuie menţionat şi faptul că un viraj net se obţine numai dacă tot indicatorul va fi adsorbit pe precipitat. Este deci necesar ca atunci cînd cantitatea de precipitat rezultat prin titrare este mică, să se adauge în prealabil din suspensia acestui precipitat.

C. EROAREA DE TITRARE ÎN TITRIMETRIA PRIN PRECIPITARE

Din cele expuse la capitolul indicatorilor folosiţi în titrimetria prin precipitare, rezultă că indicatorul cauzează apariţia unui precipitat colorat sau a unei combinaţii solubile într-un stadiu al titrării cînd în soluţie mai există substanţă titrabilă şi eroarea este deci în minus, sau într-un moment cînd în soluţie există un exces din soluţia cu care se titrează şi în acest caz eroarea este în plus. Oricum ar avea loc *virajul* indicatorului, pentru a calcula eroarea de titrare trebuie să se cunoască concentraţia în substanţă sau în reactiv la care are loc reacţia cu indicatorul.

a. Titrarea anionilor

Se presupune că la titrarea anionului A^- de concentraţie c_{A^-}, în volumul V_1, cu soluţia cationului B^+, indicatorul folosit îşi schimbă culoarea înaintea punctului de echivalenţă pentru o concentraţie a lui A^- de a (moli la litru). La sfîrşitul titrării, volumul soluţiei este de V_2 ml. Deoarece la început $[A^-] = c_{A^-}$, în V_1 ml soluţie există $\frac{V \cdot c_{A^-}}{1\,000}$ moli A^-. Pentru a calcula cantitatea titrabilă din A^- care se mai găseşte în soluţie, trebuie să se ia în considerare şi cantitatea de A^- care rezultă din solubilizarea precipitatului în soluţia în care $[A^-]_{total} = a$.

Considerînd disocierea precipitatului: $BA \rightleftharpoons A^- + B^+$, rezultă $[A^-]_{BA} = [B^+]_{BA} = \frac{S_{BA}}{[A^-]_{total}} = \frac{S_{BA}}{a}$. Aşadar $[A^-]_{titrabil} = [A^-]_{total} - [A^-]_{BA} = a - \frac{S_{BA}}{a} = \frac{a^2 - S_{BA}}{a}$

deci

$$\frac{V_2(a^2 - S_{BA})}{1\,000 \cdot a} \text{ moli în } V_2 \text{ ml,}$$

astfel încît cantitatea totală titrabilă din substanţa A^- în momentul în care indicatorul *virează* va fi:

$$\frac{V_2(a^2 - S_{BA})}{1\,000 \cdot a} \text{ moli.}$$

Eroarea de titrare va fi deci:

$$E.T. = -\,100\frac{V_2(a^2 - S_{BA})}{V_1 \cdot a \cdot c_{A^-}}\,\%. \qquad \text{(IV.29)}$$

Dacă se titrează anionul A^{m-} cu soluţia cationului B^{n+} cînd se formează precipitatul B_mA_n, concentraţia lui B^{n+}, rezultată din disociaţia porţiunii dizolvate a precipitatului cînd $[A^{m-}] = a$, va fi:

$$[B^{n+}]_{B_mA_n} = \sqrt[m]{\frac{S_{B_mA_n}}{[A^{m-}]^n}} = \sqrt[m]{\frac{S_{B_mA_n}}{a^n}},$$

deoarece:

$$S_{B_mA_n} = [B^{n+}]^m[A^{m-}]^n.$$

Cum:

$$[A^{m-}]_{B_mA_n} = \frac{n}{m}[B^{n+}]_{B_mA_n},$$

rezultă că în V_2 ml sînt:

$$\frac{V_2\sqrt[m]{\frac{S_{B_mA_n}}{a^n}}}{1\,000} \text{ moli } [A^{m-}]_{B_mA_n}$$

şi deci cantitatea titrabilă de A^{m-} va fi:

$$\frac{\left(a - \frac{n}{m}\sqrt[m]{\frac{S_{B_mA_n}}{a^n}}\right)}{1\,000} \text{ moli,}$$

adică formula erorii de titrare în acest caz va fi de forma:

$$E.T. = -100\frac{V_2\left(a - \frac{n}{m}\sqrt[m]{\frac{S_{B_mA_n}}{a^n}}\right)}{V_1 \cdot c_{A^{m-}}}\,\%. \qquad \text{(IV.30)}$$

Din această formulă se vede că eroarea de titrare va fi cu atît mai mică:

— cu cît solubilitatea precipitatului format este mai mică;

— cu cît sensibilitatea indicatorului este mai mare, deci cu cît concentraţia a a substanţei care se titrează va fi mai mică în momentul în care reacţionează cu indicatorul;

— cu cît raportul $\frac{V_2}{V_1}$, adică raportul între volumul soluţiei la sfîrşitul titrării şi volumul soluţiei la începutul titrării va fi mai mic;

— cu cît concentraţia substanţei care se titrează (c_{A^-}) va fi mai mare.

Se va titra deci cu soluţii mai concentrate, iar substanţa care se titrează va fi în soluţie nu prea diluată.

La titrarea Cl^- cu Ag^+ în prezenţă de cromat de potasiu adăugat în aşa cantitate încît cromatul de argint cărămiziu să apară cînd $[Cl^-] = 4 \cdot 10^{-5} = a$, dacă iniţial $[Cl^-] = 10^{-1} = c_A$ — într-un volum de 60 ml ($V_1 = 60$), iar la sfîrşitul titrării volumul va fi de 80 ml ($V_2 = 80$), deoarece $S_{AgCl} = 1{,}7 \cdot 10^{-10}$, rezultă:

$$E.T. = -100\frac{80[(4 \cdot 10^{-5})^2 - 1{,}7 \cdot 10^{-10}]}{60 \cdot 4 \cdot 10^{-5} \cdot 10^{-1}} = -4{,}7 \cdot 10^{-2}\%.$$

Dacă se titrează anionul A^- cu soluţia cationului B^+, iar indicatorul virează numai la un exces b din reactivul B^+ (după punctul de echivalenţă), pentru a calcula cantitatea de B^+ care ar fi putut titra, pe A^-, deci eroarea în plus, va trebui de asemenea să se ia în considerare şi cantitatea de B^+ care rezultă din solubilizarea precipitatului în soluţia în care $[B^+]_{total} = b$.

Este evident că $[B^+]_{BA} = [A^-]_{BA} = \frac{S_{BA}}{[B^+]_{total}} = \frac{S_{BA}}{b}$.

Aşadar, $[B^+]$ care poate titra pe $A^- = [B^+]_{total} - [B^+]_{BA} = b - \frac{S_{BA}}{b} = \frac{b^2 - S_{BA}}{b}$

astfel încît cantitatea totală din substanţa A^- care s-ar fi putut titra în momentul în care indicatorul virează va fi:

$$\frac{V_2(b^2 - S_{BA})}{1\,000 \cdot b} \text{ moli.}$$

Eroarea de titrare va fi deci în acest caz:

$$E.T. = +100\frac{V_2(b^2 - S_{BA})}{V_1 \cdot b \cdot c_{A^-}}\,\%. \qquad \text{(IV.31)}$$

Scanned with OKEN Scanner

Dacă se titrează anionul A^{m-} cu soluţia cationului B^{n+} iar indicatorul virează numai la un exces b din reactivul B^{n+}, eroarea va fi în plus. Excesul de reactiv care ar fi putut să titreze pe A^{m-} este:

$$\frac{V_2\left(b - \frac{m}{n}\sqrt[n]{\frac{S_{B_mA_n}}{b^m}}\right)}{1\,000} \text{ moli}$$

şi deci eroarea va fi:

$$E.T. = +100\,\frac{V_2\left(b - \frac{m}{n}\sqrt[n]{\frac{S_{B_mA_n}}{b^m}}\right)}{V_1 \cdot c_{A^{m-}}}\,\%, \qquad \text{(IV.32)}$$

De exemplu, titrarea fosfatului cu $AgNO_3$; iniţial $[PO_4^{3-}] = 10^{-1}$, $V_1 = 80$ ml, $V_2 = 120$ ml, $S_{Ag_3PO_4} = 1{,}8 \cdot 10^{-18}$, $m = 3$, $n = 1$ şi se titrează în prezenţă de K_2CrO_4, care fiind adăugat în concentraţie mică, cromatul de argint cărămiziu apare numai cînd $[Ag^+] = 10^{-4} = b$, astfel încît:

$$E.T. = +100\,\frac{120\left(10^{-4} - 3\frac{1{,}8 \cdot 10^{-18}}{(10^{-4})^3}\right)}{80 \cdot 10^{-1}} = +1{,}4 \cdot 10^{-10}\%.$$

b. Titrarea cationilor

Dacă se titrează cationul B^+ cu soluţia anionului A^- (se formează precipitatul BA) şi dacă indicatorul virează pentru o anumită concentraţie b a cationului (înainte de punctul de echivalenţă), atunci concentraţia titrabilă a cationului B^+ va fi:

$$[B^+]_{total} - [B^+]_{BA} = b - \frac{S_{BA}}{[B^+]_{total}} = b - \frac{S_{BA}}{b} = \frac{b^2 - S_{BA}}{b} = [B^+]_{titrabil}$$

adică

$$\frac{V_2(b_2 - S_{BA})}{1\,000 \cdot b} \text{ moli.}$$

Eroarea de titrare va fi deci în acest caz:

$$E.T. = -100\,\frac{V_2(b^2 - S_{BA})}{V_1 \cdot b \cdot c_{B^+}}\,\%. \qquad \text{(IV.33)}$$

Dacă se titrează cationul B^{n+} cu soluţia unui anion A^{m-} (se formează precipitatul B_mA_n) şi dacă indicatorul virează pentru o anumită concen-

Scanned with OKEN Scanner

trație b a cationului, atunci cantitatea titrabilă a cationului B^{n+} este:

$$\frac{V_2\left(b - \frac{m}{n}\sqrt[n]{\frac{S_{B_mA_n}}{b^m}}\right)}{1\,000} \text{ moli.}$$

și deci eroarea de titrare va fi în minus, adică:

$$E.T. = -100\,\frac{V_2\left(b - \frac{m}{n}\sqrt[n]{\frac{S_{B_mA_n}}{b^m}}\right)}{V_1 \cdot c_{B^{n+}}}\,\%, \qquad \text{(IV.34)}$$

în care $c_{B^{n+}}$ este concentrația inițială a cationului B^{n+}.

Astfel, dacă se titrează $AgNO_3$ de concentrație inițială $10^{-1}m$, cu o soluție de KSCN în prezență de alaun feric adăugat într-o astfel de concentrație încît culoarea roz să persiste cînd

$[Ag^+] = 5 \cdot 10^{-5} = b$, $V_1 = 60$ ml, $V_2 = 100$ ml, $S_{AgSCN} = 1{,}2 \cdot 10^{-12}$, eroarea de titrare va fi:

$$E.T. = +100\,\frac{100\left(5 \cdot 10^{-5} - \frac{1{,}2 \cdot 10^{12}}{5 \cdot 10^{-5}}\right)}{60 \cdot 10^{-1}} = -8{,}3 \quad 10^{-2}\,\%.$$

Pentru titrarea $B^+ + A^- = BA$, dacă indicatorul își schimbă culoarea după punctul de echivalență, cînd $[A^-]_{total} = a$, cantitatea din A^- care ar fi putut titra pe B^+ va fi:

$$\frac{V_2(a^2 - S_{BA})}{1\,000 \cdot a} \text{ moli.}$$

Eroarea de titrare va fi deci în acest caz:

$$E.T. = +100\,\frac{V_2(a^2 - S_{BA})}{V_1 \cdot a \cdot c_{B^+}}\,\%. \qquad \text{(IV.35)}$$

În cazul cînd la titrarea unui cation B^{n+} cu soluția unui anion A^{m-} (se formează precipitatul B_mA_n) indicatorul virează numai pentru un exces de reactiv a, eroarea de titrare va fi în plus și va fi dată de formula:

$$E.T. = +100\,\frac{V_2\left(a - \frac{n}{m}\sqrt[m]{\frac{S_{B_mA_n}}{a^n}}\right)}{V_1 \cdot c_{B^{n+}}}\,\%. \qquad \text{(IV.36)}$$

Astfel, dacă la titrarea $AgNO_3$ cu KSCN concentrația în sare ferică este prea redusă, culoarea roz apare numai pentru un exces de KSCN și dacă $a = 10^{-5}m$, $V_1 = 40$ ml, $V_2 = 60$ ml, $c_{B^{n+}} = c_{Ag^+} = 5 \cdot 10^{-2}\,m$, eroarea de titrare va fi:

$$E.T. = +100\,\frac{60\left(10^{-5} - \frac{1{,}2 \cdot 10^{-12}}{10^{-5}}\right)}{40 \cdot 5 \cdot 10^{-2}} = +2{,}97 \cdot 10^{-2}\,\%.$$

Scanned with OKEN Scanner

D. METODE BAZATE PE REACŢII DE PRECIPITARE

Metodele titrimetrice bazate pe reacţii cu formare de precipitate sînt numeroase şi se folosesc atît pentru determinarea anionilor, cît şi pentru aceea a cationilor. Se vor expune o serie dintre cele mai întrebuinţate şi caracteristice metode, şi anume, mai întîi acelea pentru determinarea anionilor.

Soluţiile cationilor folosite mai mult pentru titrarea anionilor sînt cele de Ag^+, (argentometria), Pb^{2+}, UO_2^{2+} şi Ba^{2+}.

a. Determinarea anionilor

Obţinerea unei soluţii titrate de $AgNO_3$ (masa echivalentă 169,873).

Pentru obţinerea unei soluţii cu titru cunoscut de $AgNO_3$, se poate proceda prin mai multe metode, şi anume:

— *De la argint metalic chimic pur* (argint fin). Se cîntăreşte o anumită cantitate de argint g în funcţie de normalitatea şi volumul soluţiei care se va obţine şi se aduce într-un pahar în care se dizolvă în HNO_3 cu $d = 1{,}20$, liber de clor. Dizolvarea continuă pe baie de apă unde se menţine pînă se evaporă aproape la uscare, în scopul îndepărtării totale a oxizilor de azot rezultaţi din reacţia de dizolvare a argintului ($3Ag + 4HNO_3 = 3AgNO_3 + NO + 2H_2O$). După răcire se trece cu apă cantitativ într-un balon cotat cu volum V şi se aduce apoi cu apă la semn.

— *De la azotat de argint comercial.* Azotatul de argint comercial nu întruneşte în general condiţiile unei substanţe titrimetrice. Printre alte impurităţi (argint metalic, substanţe organice etc.), mai conţine şi apă (0,1—0,2%) şi de aceea trebuie purificat. Se poate găsi totuşi un azotat de argint fără alte impurităţi decît apa. Pentru îndepărtarea apei, uscarea la 110°C nu este suficientă. Numai la temperatura de topire (208°C) pierde în întregime apa. Topirea se efectuează la adăpost de praf şi la o temperatură care nu trebuie să depăşească 250°C. După răcire se cîntăreşte o anumită cantitate a şi cu apă se aduce cantitativ într-un balon cotat; se aduce apoi la semn cu apă.

Pentru purificarea de alte impurităţi (Cu^{2+}), substanţa se recristalizează de 2—4 ori din apă acidulată cu acid azotic. Final, se evaporă la uscare pe baia de apă, apoi se topeşte şi se procedează ca mai sus.

— *Prin titrare cu* NaCl *sau* KCl. Clorura de sodiu (masa echivalentă 58,443) sau de potasiu (masa echivalentă 74,555), chiar aceea chimic pură, nu pot fi folosite direct pentru titrarea azotatului de argint, din cauză că au apă. În scopul eliminării apei, clorura se încălzeşte într-o capsulă sau într-un creuzet la temperatura de 500—600°C pînă la masă constantă. Din substanţa astfel preparată se cîntăreşte o anumită cantitate a şi cu apă se aduce la semn, într-un balon cotat.

Clorura de sodiu sau de potasiu comercială se purifică prin precipitare din soluție saturată cu acid clorhidric concentrat sau mai bine gazos. După depunerea clorurii se filtrează, se spală cu apă (1—2 ori), apoi se usucă și se deshidratează complet la 500—600°C. Din soluția de NaCl sau KCl se ia un anumit volum și se titrează cu soluția de $AgNO_3$.

În prezența K_2CrO_4 *ca indicator* (Mohr). Se adaugă în soluția de NaCl sau de KCl 1 ml dintr-o soluție 10% de K_2CrO_4; concentrația soluției în K_2CrO_4 trebuie să fie de $5 \cdot 10^{-3}$—$10^{-3}m$. Se titrează agitîndu-se puternic.

Cu excesul de $AgNO_3$, precipită cromatul de argint de culoare cărămizie, care se răspîndește în tot lichidul și astfel se poate sesiza sfîrșitul titrării. Soluția nu poate fi acidă, căci s-ar dizolva Ag_2CrO_4, dar nici prea bazică, căci ar precipita Ag_2O. Se lucrează la $pH = 6$—10 (v. determinarea clorurilor de $AgNO_3$ în prezența cromatului).

În prezența indicatorilor de adsorbție. Soluția de NaCl sau KCl se diluează cu apă pînă la o concentrație de aproximativ $5 \cdot 10^{-2}\,m$, se aduce la $pH = 6{,}5 - 10{,}5$ și, în prezența soluției de fluoresceină 1% (3—5 picături), se titrează cu $AgNO_3$ pînă cînd precipitatul de AgCl se colorează în roz. Se lucrează la lumină difuză.

1. Determinarea clorurilor în prezența cromatului alcalin [27].

Principiul metodei. Soluția neutră sau slab alcalină a clorurii se titrează cu $AgNO_3$ în prezență de K_2CrO_4 drept indicator. Excesul de $AgNO_3$ cu cromatul va precipita cromatul de argint roșu-cărămiziu și astfel se poate sesiza sfîrșitul reacției. Au loc următoarele reacții:

$$Cl^- + AgNO_3 = AgCl + NO_3^-$$

și

$$2AgNO_3 + K_2CrO_4 = Ag_2CrO_4 + 2KNO_3.$$

În aceste condiții, de fapt, există o precipitare fracționată a unui amestec de doi anioni cu un cation (Ag^+). Pentru a calcula concentrația indicatorului, adică a anionului care formează precipitatul mai solubil, astfel încît cromatul de argint să se formeze numai după ce practic toată clorura a fost precipitată, trebuie să se plece de la solubilitatea celor două precipitate.

Dacă pentru AgCl,

$$S = [Ag^+] \cdot [Cl^-] = 1{,}7 \cdot 10^{-10},$$

rezultă că atît timp cît:

$$[Ag^+] \geqslant \frac{S_{AgCl}}{[Cl^-]},$$

va precipita AgCl. Pentru Ag_2CrO_4,

$$S = [Ag^+]^2 \cdot [CrO_4^{2-}] = 1{,}1 \cdot 10^{-12}$$

şi deci cromatul de argint se va forma numai cînd:

$$[Ag^+] \geqslant \sqrt{\frac{S_{Ag_2CrO_4}}{[CrO_4^{2-}]}}.$$

Aşadar, $[Ag^+]$ pentru care Ag_2CrO_4 poate precipita depinde într-o măsură hotărîtoare de $[CrO_4^{2-}]$. La punctul de echivalenţă $[Ag^+] = [Cl^-]$, deoarece $AgCl = Ag^+ + Cl^-$ şi deci $S = [Ag^+]^2$, de unde:

$$[Ag^+] = \sqrt{S_{AgCl}} = \sqrt{1{,}7 \cdot 10^{-10}} = 1{,}3 \cdot 10^{-5}.$$

Pentru $[Ag^+] = 1{,}3 \cdot 10^{-5}$, cromatul de argint va precipita pentru:

$$1{,}3 \cdot 10^{-5} = \sqrt{\frac{1{,}1 \cdot 10^{-12}}{[CrO_4^{2-}]}}$$

şi deci pentru:

$$[CrO_4^{2-}] = \frac{1{,}1 \cdot 10^{-12}}{(1{,}3 \cdot 10^{-5})^2} = \frac{1{,}1 \cdot 10^{-12}}{1{,}7 \cdot 10^{-10}} = 6{,}47 \cdot 10^{-3}.$$

În concluzie, dacă la punctul de echivalenţă:

$$[CrO_4^{2-}] = 6{,}47 \cdot 10^{-3},$$

cromatul de argint va precipita numai după precipitarea clorurii, astfel încît în soluţie:

$$[Cl^-] = \sqrt{S_{AgCl}}.$$

Dacă se lucrează cu o soluţie de K_2CrO_4 5%, şi dacă pentru un volum de soluţie de 100 ml la sfîrşitul titrării (100 ml = volumul înainte de titrare + volumul soluţiei cu care se titrează + volumul soluţiei de indicator) se vor adăuga 2,5 ml indicator, concentraţia soluţiei în CrO_4^{2-} va fi de $6{,}5 \cdot 10^{-3}$ *m*.

Din cauză că reacţia:

$$Ag_2CrO_4 + 2Cl^- = 2AgCl + CrO_4^{2-}$$

decurge cu viteză redusă la concentraţii mici de Cl^-, adică aproape de punctul de echivalenţă, există totdeauna posibilitatea ca persistenţa cromatului de argint (10—20 s) să aibă loc înainte de punctul de echivalenţă [28].

De aceea este mai indicat ca $[CrO_4^{2-}]$ să fie puţin mai mică, de exemplu $[CrO_4^{2-}] = 5 \cdot 10^{-3}$, adică 1,95 ml soluţie 5% K_2CrO_4 pentru 100 ml.

Pentru buna funcţionare a indicatorului, soluţia trebuie să aibă pH = 6,5 — 10,3, iar în prezenţa sărurilor de amoniu, NH_4X, să nu aibă pH > 7,2. Indicatorul trebuie să fie în prealabil neutralizat, sau să se lucreze cu un amestec de 4,2 g K_2CrO_4 + 0,7 g $K_2Cr_2O_7$ [29].

Metoda de lucru. În soluţia neutră a clorurii se adaugă 2 ml soluţie K_2CrO_4 5% pentru 100 ml (la sfîrşitul titrării) şi se titrează cu o soluţie

$10^{-1}m$ de $AgNO_3$, picătură cu picătură şi agitînd puternic pînă la apariţia unui precipitat roşu-cărămiziu care nu dispare prin agitare.

În porţiunea de soluţie unde ajunge $AgNO_3$ se formează înainte de sfîrşitul titrării cromatul de argint, însă la agitare el va fi descompus de clorura încă neprecipitată, după reacţia:

$$Ag_2CrO_4 + 2Cl^- = 2AgCl + CrO_4^{2-}.$$

Spre sfîrşitul titrării, cînd valoarea $[Cl^-]$ este mică, viteza acestei reacţii scade mult şi de aceea trebuie să se agite puternic timp mai îndelungat (5—7 s).

Dacă soluţia este acidă se va trata cu bicarbonat de sodiu fără clor (se caută cu $AgNO_3$, după prealabila acidulare cu HNO_3).

Chiar pentru un exces de $NaHCO_3$, pH-ul soluţiei nu va trece de 9.

În prezenţa sărurilor de amoniu, alcalinitatea soluţiei nu va trece peste $p\text{H} = 7{,}2$ deoarece altfel se formează amoniac care cu Ag^+ trece în $[Ag(NH_3)_2]^+$ şi în consecinţă se va consuma mai mult $AgNO_3$, respectiv vor fi erori în plus.

Prezenţa cationilor care, cu cromatul, dau cromaţi greu solubili la $p\text{H} = 6—10$ împiedică în mod evident titrarea. În acest caz, soluţia clorurii se tratează cu un mic exces de Na_2CO_3 pentru a precipita carbonatul metalului respectiv, iar în soluţie trece NaCl; de exemplu $BaCl_2 + Na_2CO_3 = BaCO_3 + 2NaCl$.

Se filtrează într-un balon cotat şi, după spălarea precipitatului, se aduce cu apă la semn. Din soluţia de NaCl astfel obţinută se ia o cotă-parte şi se neutralizează cu HNO_3 după care se titrează în mod obişnuit.

Metoda dă rezultate exacte numai dacă se titrează soluţii mai concentrate de cloruri ($10^{-1} — 5 \cdot 10^{-2}m$).

Întrucît solubilitatea cromatului de argint creşte destul de mult cu temperatura, titrarea se va conduce la temperatura obişnuită.

Determinarea clorurilor în apă. În cazul cînd conţinutul în cloruri nu este prea redus, poate fi folosită metoda Mohr. În acest scop, dacă apa are o reacţie acidă, se va neutraliza cu bicarbonat de sodiu şi apoi se ia 100 ml adăugînd 2 ml soluţie 5% de K_2CrO_4. Se titrează apoi cu o soluţie $10^{-2}m$ de $AgNO_3$ pînă la slab roşu-brun. Pentru sesizarea mai uşoară a sfîrşitului titrării se foloseşte o probă de comparaţie care conţine acelaşi volum de soluţie şi cu un conţinut redus de Cl^-, titrată cu $AgNO_3$, în prezenţa aceleiaşi cantităţi de indicator (volum de soluţie de indicator).

Din volumul de soluţie $10^{-2}m$ de $AgNO_3$ se scade o corecţie, şi anume: 0,16 ml pînă la un consum de $AgNO_3$ de 1 ml şi 0,20 pînă la un consum de 20 ml soluţie $AgNO_3$.

Pentru a se determina corecţia relativă la volumul soluţiei de $AgNO_3$, care se scade din volumul total cu care s-a titrat, se poate proceda în modul următor: se adaugă unui volum de apă, egal cu acela al soluţiei din care se determină Cl^-, acelaşi volum soluţie de indicator şi se picură din soluţia de $AgNO_3$ pînă la apariţia unei coloraţii brun deschis, persistentă la agi-

tare puternică. Volumul soluţiei de $AgNO_3$ astfel determinat se va scădea din volumul total cu care se titrează proba analizată.

2. Determinarea clorurilor prin precipitare cu un exces de $AgNO_3$ şi titrarea acestuia cu tiocianat în prezenţa alaunului feric [30].

Principiul meto-dei. În soluţia de clorură se adaugă în exces o soluţie titrată de $AgNO_3$, iar excesul de $AgNO_3$ se titrează cu SCN^- în prezenţă de ioni Fe^{3+} (alaun sau azotat) ca indicator.

Au loc următoarele reacţii:

$$Cl^- + AgNO_3 = AgCl + NO_3^-$$

şi

$$SCN^- + AgNO_3 = AgSCN + NO_3^-$$

După punctul de echivalenţă are loc şi reacţia:

$$Fe^{3+} + SCN^- \rightleftharpoons FeSCN^{2+}.$$

Aşa după cum se arată mai departe pentru un adaos de indicator (azotat feric 45%) astfel încît $[Fe^{3+}] = 10^{-2}$ (2 ml pentru 100 ml soluţie la sfîrşitul titrării) şi dacă peste punctul de echivalenţă se adaugă 0,1% exces dintr-o soluţie $10^{-1}m$ de SCN^-, ceea ce ar reprezenta $[SCN^-] = 5 \cdot 10^{-5}$, 80% va trece în $FeSCN^{2+}$ şi 20% va rămîne ca SCN^-, adică $[SCN^-]$ în soluţie $= 10^{-5}$ (p. 512).

Deoarece în suspensie se află precipitatul de AgCl, prin dizolvarea şi disocierea căruia la punctul de echivalenţă $[Ag^+] = \sqrt{S_{AgCl}} = \sqrt{1{,}7 \cdot 10^{-10}} = 1{,}3 \cdot 10^{-5}$, rezultă că produsul de solubilitate al tiocianatului de argint se va putea realiza, deoarece $[SCN^-] \cdot [Ag^+] = 1{,}3 \cdot 10^{-10} > 1{,}2 \cdot 10^{-12} = S_{AgSCN}$. În consecinţă, în aceste condiţii (chiar pentru 0,1% exces de SCN^-) va avea loc reacţia:

$$SCN^- + Ag^+ = AgSCN \qquad (KSCN + AgCl = AgSCN + KCl)$$

şi de aceea echilibrul:

$$FeSCN^{2+} \rightleftharpoons Fe^{3+} + SCN^-$$

se va deplasa spre dreapta prin disociaţia ionilor $FeSCN^{2+}$, respectiv culoarea roză a soluţiei datorită acestor ioni va slăbi sau va dispărea, ceea ce atrage după sine un nou consum de tiocianat, adică titrarea va fi însoţită de erori în minus (pentru Cl^-).

Astfel, din cauza formării AgSCN echilibrul reacţiei de disociere a $FeSCN^{2+}$ se deplasează spre dreapta şi în acelaşi timp, din cauza micşorării concentraţiei ionilor Ag^+, se deplasează spre dreapta şi echilibrul

$$(AgCl)_s \rightleftharpoons (AgCl)_l = Ag^+ + Cl^-.$$

Drept consecinţă AgCl se va dizolva.

În fond, după punctul de echivalenţă, cînd în soluţie există ioni SCN^-, de la excesul de SCN^- şi ioni, Cl^- se pune problema precipitării fracţionate a acestor ioni, cu ionii de Ag^+ prezenţi de asemenea în soluţie.

Reacţia:

$$FeSCN^{2+} + Ag^+ = AgSCN + Fe^{3+}$$

se petrece cu viteză destul de redusă deoarece şi reacţia:

$$(AgCl)_s \rightleftharpoons (AgCl)_l = Ag^+ + Cl^-$$

se petrece cu viteză redusă, respectiv pentru că viteza de dizolvare a clorurii de argint, ca de altfel a tuturor precipitatelor, este redusă. Decolorarea indicatorului nu este deci instantanee.

Pentru menţinerea virajului indicatorului va trebui să se adauge o nouă cantitate de SCN^-, menţinîndu-se concentraţia în SCN^- la 10^{-5} m.

Rezultă deci că reacţia $AgCl + SCN^- = AgSCN + Ag^+$ va avea loc pînă cînd

$$[Ag^+] = \frac{S_{AgSCN}}{[SCN^-]} = \frac{1{,}2 \cdot 10^{-12}}{10^{-5}} = 1{,}2 \cdot 10^{-7}$$

($10^{-5} = [SCN^-]$ pentru 0,1% exces şi pentru $[Fe^{3+}] = 10^{-2}$).

Cînd:

$$[Ag^+] = 1{,}2 \cdot 10^{-7}$$

şi

$$[Cl^-] = \frac{S_{AgCl}}{1{,}2 \cdot 10^{-7}} = \frac{1{,}7 \cdot 10^{-10}}{1{,}2 \cdot 10^{-7}} = 1{,}42 \cdot 10^{-3}.$$

Aşadar abia cînd $[Cl^-] = 1{,}42 \cdot 10^{-3}$, virajul indicatorului va fi persistent.

Pentru a calcula eroarea de titrare a clorurilor după metoda Volhard, fără izolarea precipitatului, în formula (IV.29) se va lua $a = 1{,}42 \cdot 10^{-3}$ m. Admiţînd $V_1 = 50$ ml, $V_2 = 75$ ml, $c_{Cl^-} = 10^{-1}$ m,

$$E.\,T. = -100\,\frac{V_2(a^2 - S_{AgCl})}{V_1 \cdot a \cdot c_{Cl^-}} =$$

$$= -100\,\frac{75[(1{,}42 \cdot 10^{-3})^2 - 1{,}7 \cdot 10^{-10}]}{50 \cdot 1{,}42 \cdot 10^{-3} \cdot 10^{-1}} = -2{,}15\%.$$

Evident, cu această eroare mare se titrează numai dacă se ajunge la virajul persistent timp mai îndelungat al indicatorului (2—3 min). Aceasta este eroarea de titrare pentru 0,1% exces de SCN^- (indicatorul portocaliu — slab-roz).

Pentru 1% exces de SCN^- (culoarea roz-clar), corespunzătoare unei concentraţii totale de SCN^- de $4{,}98 \cdot 10^{-4}$ m, concentraţia SCN^- rămasă

după reacţia $Fe^{3+} + SCN^- \rightleftharpoons FeSCN^{2+}$, va fi de $1{,}68 \cdot 10^{-4}$ *m* (randament 66%, p. 512). În aceste condiţii reacţia:

$$AgCl + SCN^- = AgSCN + Cl^-$$

va avea loc pînă cînd:

$$[Ag^+] = \frac{S_{AgSCN}}{[SCN^-]} = \frac{1{,}2 \cdot 10^{-12}}{1{,}68 \cdot 10^{-4}} = 7{,}14 \cdot 10^{-9}$$

şi cînd:

$$[Cl^-] = \frac{S_{AgCl}}{[Ag^+]} = \frac{1{,}7 \cdot 10^{-10}}{7{,}14 \cdot 10^{-9}} = 2{,}38 \cdot 10^{-2},$$

ceea ce ar corespunde unei erori de aproximativ —40%.

Rezultă astfel că pentru un exces de 0,1%, respectiv 1%, SCN^- 10^{-1} *m*, la menţinerea aceleiaşi intensităţi a coloraţiei roşii, corespunde eroarea de —2,15%, respectiv —40%.

Modul de lucru. În soluţia de clorură, acidulată cu acid azotic (0,3—0,5 *m*) se adaugă un exces dintr-o soluţie titrată de $AgNO_3$ şi 1—2 ml alaun feric sau 1,5—2,5 ml azotat feric (pentru 100 ml) şi se titrează agitîndu-se puternic cu o soluţie de KSCN sau NH_4SCN pînă la slab-roz-persistent 5—10 s.

Titrul soluţiei de tiocianat se stabileşte cu $AgNO_3$ (standard secundar) după metoda de determinare a Ag^+ cu SCN^- descrisă la p. 510 (indicator alaun feric) sau la p. 513 (indicator de redox-adsorbţie).

Pentru înlăturarea decolorării soluţiei din cauza prezenţei precipitatului de AgCl, precipitarea se face într-un balon cotat după care se aduce cu apă la semn, iar după depunerea precipitatului se filtrează într-un vas printr-un filtru uscat. Se îndepărtează primii 10—15 ml, iar din filtrat se ia o cotă-parte în care se dozează excesul de $AgNO_3$ cu tiocianat în prezenţă de Fe^{3+}.

În acest caz, titrarea va fi însoţită de erori pînă la +1%, deoarece precipitatul AgCl reţine prin adsorbţie cantităţi însemnate de ioni de Ag^+ care nu se vor regăsi la titrarea cu SCN^-. Titrarea va fi mai exactă dacă, după adaosul de $AgNO_3$, precipitatul de AgCl se va filtra şi se va spăla bine cu apă acidulată cu HNO_3.

Pentru aglomerarea precipitatului de AgCl în scopul unei uşoare filtrări, se adaugă 5 ml eter şi se agită puternic, sau se face precipitarea la cald.

Chiar fără a separa AgCl de soluţie, decolorarea are loc destul de greu dacă precipitatul de AgCl este aglomerat, deoarece în acest caz şi dizolvarea sa datorită reacţiei:

$$Ag^+ + SCN^- = AgSCN,$$

decurge mai încet.

Metoda dă rezultate suficient de exacte numai pentru soluţii mai concentrate de Cl^- (pînă la 10^{-2} *m*).

Cele mai bune rezultate se obţin prin filtrarea şi spălarea cu apă acidulată cu HNO_3 a precipitatului de AgCl [31, 32], sau prin adaos de KNO_3 (pentru desorbţia ionilor de Ag^+) şi fierberea 3 min a suspensiei, urmînd ca titrarea SCN^- să se facă sub 15°C (concentraţia soluţiei în KNO_3 va fi 2%) [33]. Se obţin, de asemenea, rezultate bune şi dacă se adaugă nitrobenzen (3 ml) şi se agită puternic [34]. Desigur, în acest caz, precipitatul se acoperă cu un strat de solvent organic cu constanta dielectrică mai mică decît a apei ($D = 36{,}4$) micşorîndu-i astfel solubilitatea.

1 ml $AgNO_3$ $10^{-1}\,n$ corespunde la 3,5453 mg Cl.

3. **Determinarea bromurilor cu azotat de argint în prezenţă de indicator de adsorbţie.** În soluţia neutră sau neutralizată cu bicarbonat de sodiu, se adaugă, pentru 10 ml, 2—3 picături soluţie 0,2% de fluoresceină în alcool, sau soluţie 0,2% de uranină (fluoresceină, sare de sodiu) şi se titrează cu o soluţie de $AgNO_3$, agitînd puternic aproape de punctul de echivalenţă pînă cînd precipitatul de AgCl se colorează brusc în roşu [35].

Titrarea se poate efectua şi în prezenţa unui coloid protector, şi anume pentru 25 ml soluţie se adaugă 5 ml soluţie 2% de dextrină [36]. În acest caz apariţia coloraţiei roşii se observă în toată masa lichidului. Metoda dă rezultate exacte pînă la concentraţii de $5 \cdot 10^{-3}$ *m*.

În prezenţa alcoolului se pot titra soluţii pînă la $1{,}25 \cdot 10^{-3}$ *m*.

Titrarea clorurilor metalelor grele după această metodă este însoţită de erori în plus, deoarece precipitatul de AgCl se colorează numai după punctul de echivalenţă, pentru un exces mai apreciabil de Ag^+. Cauza este adsorbţia puternică a ionilor metalului polivalent, astfel încît ionii de Ag^+ vor putea fi adsorbiţi într-o cantitate suficientă pentru a aduce schimbarea de culoare a indicatorului numai la concentraţii mai mari.

Ca indicator de adsorbţie se poate folosi galbenul-metanil, albastru de bromfenol, diclorfluoresceina, albastru de difenilamină [37] etc. (v. tabela 104).

Titrarea clorurilor în prezenţa albastrului de difenilamină [38] se face în soluţie acidă. Indicatorul se prepară adăugînd 1 ml soluţie $10^{-1}\,n$ de $K_2Cr_2O_7$ la un volum de 10 ml H_2SO_4 5 *n*, care conţine trei picături din soluţia 1% de difenilamină în H_2SO_4 conc. Totul se adaugă apoi în soluţia de clorură. Se titrează apoi cu o soluţie de $AgNO_3$ agitînd puternic, mai ales spre sfîrşitul titrării.

La punctul de echivalenţă precipitatul de AgCl se colorează în albastru, iar soluţia în verde-albăstrui.

În prezenţa albastrului de bromfenol (3—5 picături din sarea de sodiu în soluţie apoasă 0,1%), se titrează în soluţie de acid acetic care se adaugă pînă cînd indicatorul trece în galben ($pH = 3$). Se titrează apoi cu $AgNO_3$ pînă cînd precipitatul de AgCl se colorează brusc în albastru-verzui sau în albastru.

În prezenţa galbenului-metanil (sarea de sodiu a acidului *m*-amino-benzen-azo-difenilaminsulfonic, 3—5 picături dintr-o soluţie 0,2% pentru 25—100 ml soluţie), se pot titra cu $AgNO_3$ soluţiile clorurilor metale-

lor grele. La punctul de echivalenţă precipitatul de AgCl se colorează brusc în roz-slab.

4. Determinarea clorurilor cu iodură de potasiu în prezentă de amidon şi iod [39]. *Principiul metodei.* Clorura prezentă în substanţa de analizat se precipită ca AgCl, care după dizolvare în amoniac ($AgCl + 2NH_3 \rightleftharpoons \rightleftharpoons [Ag(NH_3)_2]^+ + Cl^-$) se reprecipită cu H_2SO_4($[Ag(NH_3)_2]^+ + Cl^- + + H_2SO_4 = (NH_4)_2SO_4 + AgCl$). Precipitatul fin (fără filtrare) se titrează cu KI, după reacţia: $AgCl + I^- = AgI + Cl^-$ în prezenţă de amidon şi iod. După ce toată clorura de argint a fost trecută în iodură de argint, excesul de KI(I^-) cu amidonul şi iodul formează un compus albastru (clatrat).

Reacţia $AgCl + I^- = AgI + Cl^-$ are loc, deoarece solubilitatea AgI este mult mai mică decît a AgCl.

$$\frac{S_{AgI}}{S_{AgCl}} = \frac{8{,}5 \cdot 10^{-16}}{1{,}7 \cdot 10^{-10}} = 5 \cdot 10^{-6}.$$

Modul de lucru. Clorura prezentă în substanţa de analizat se precipită cu un mare exces de $AgNO_3$ 1*m* în mediu acid de H_2SO_4 la roşu faţă de roşu de Congo ($pH > 5{,}2$). După o fierbere uşoară, se răceşte cît mai bine (aproape de 0°), se filtrează printr-o placă poroasă de sticlă (G_4), în prealabil spălată cu amoniac şi apă, apoi final cu HNO_3 1%. Se acoperă precipitatul cu soluţia de amoniac 1 : 1, se trage uşor la trompă pentru dizolvarea precipitatului şi se spală bine cu apă. Soluţia obţinută se transvazează în flaconul de titrare, se acidulează cu H_2SO_4 50%, se adaugă 2 ml soluţie 1% de amidon şi 1 ml soluţie de iod (0,5 g iod în 500 ml C_6H_5Cl proaspăt distilat), apoi se titrează cu KI pînă ce culoarea trece de la roz la violet-albastru. Se agită puternic astfel încît soluţia de iod în monoclorbenzen să fie dispersată în toată masa lichidului.

Se poate adăuga şi un exces dintr-o soluţie titrată de KI care se retitrează cu $AgNO_3$.

Virajul indicatorului după această metodă este deosebit de net, metoda este deci precisă şi se poate folosi pentru determinarea cantităţilor mici de cloruri (determinarea clorului din substanţele organice, evident după dezagregarea lor). În acest caz, se titrează cu soluţie 10^{-2} *m* de KI (respectiv cu $AgNO_3$ 10^{-2}*m*).

Se recomandă ca în timp ce se lucrează cu precipitatul de AgCl să se evite lumina solară directă.

5. Determinarea argentometrică a clorurilor (bromurilor, iodurilor, cianurilor şi tiocianaţilor) în prezenţa indicatorului redox albastru-variamin [40]. *Principiul metodei.* Aşa cum s-a arătat (p. 467), leucobaza 4-metoxi-4′-amino-difenilaminei (albastru-variamin) se oxidează cu ionii Ag^+ la un produs colorat în albastru.

Modul de lucru. Soluţia care conţine 1—150 mg Cl^- se aduce cu NaOH în prezenţă de fenolftaleină la roz, apoi se decolorează cu CH_3COOH şi

se aduce la pH = 3,6 prin adaos de 10 ml soluţie tampon CH_3COOH + + CH_3COONa (10,2 ml acid acetic glacial + 2,8 g acetat de sodiu şi apă la 1 000 ml). Se adaugă 3 picături indicator (soluţie 1% în acid acetic 20%) şi se titrează cu $AgNO_3$ pînă la trecerea culorii la albastru. Aproape de punctul de echivalenţă, soluţia de Ag^+ se adaugă în picături şi se agită puternic.

Rezultatele titrării sînt foarte exacte pentru concentraţii de Cl^- care nu depăşesc 10^{-2} m şi satisfăcătoare pentru concentraţii pînă la 10^{-3} m.

Dacă concentraţia în Cl^- este mai mare decît 10^{-2} m, soluţia poate fi adusă la pH = 3,6 cu acid acetic.

Titrarea Br^- (0,4—100 mg), I^- (0,6—600 mg), CN^- (0,1—140 mg) şi a SCN^- (0,3—300 mg) se efectuează la pH = 4,65, realizat în cazul CN^- indiferent de concentraţie, cu soluţie tampon CH_3COOH + CH_3COONa (5,7 ml acid acetic glacial + 13,6 g acetat de sodiu şi apă la 1 000 ml). Pentru ceilalţi anioni, la concentraţii mai mari decît 10^{-2} m, soluţia poate fi adusă şi cu acid acetic la pH = 4,65.

6. **Determinarea bromurilor în prezenţa indicatorului cromat alcalin (Mohr).** *Principiul metodei* este exact acelaşi ca şi pentru determinarea clorurilor, dar deoarece pentru AgBr, $S = 3{,}3 \cdot 10^{-13}$, deci AgBr este mai greu solubilă decît AgCl, concentraţia indicatorului va fi diferită.

Folosind aceeaşi metodă de calcul, la echivalenţă:

$$[Ag^+] = [Br^-] \text{ şi deci } [Ag^+] = \sqrt{S_{AgBr}} = \sqrt{3{,}3 \cdot 10^{-13}} = 5{,}74 \cdot 10^{-7}$$

şi din:

$$[Ag^+] = \sqrt{\frac{S_{Ar_2CrO_4}}{[CrO_4^{2-}]}}$$

rezultă:

$$[CrO_4^{2-}] = \frac{S_{Ag_2CrO_4}}{(5{,}74 \cdot 10^{-7})^2} = \frac{1{,}1 \cdot 10^{-12}}{3{,}3 \cdot 10^{-13}} = 3{,}33.$$

Dacă se adaugă aceeaşi concentraţie de K_2CrO_4 ca în cazul titrării Cl^- adică $6{,}47 \cdot 10^{-3}$ m (2,5 ml soluţie 5% K_2CrO_4 la 100 ml), atunci:

$$[Ag^+] = \sqrt{\frac{1{,}1 \cdot 10^{-12}}{6{,}47 \cdot 10^{-3}}} = 1{,}3 \cdot 10^{-5},$$

ceea ce reprezintă o eroare calculată de +0,02% raportată la o concentraţie iniţială de 10^{-1} m de Br^- (volumul este dublu) (formula IV.31).

În concluzie, modul de lucru va fi cu totul identic ca şi pentru dozarea Cl^-.

Din cauza puternicei adsorbţii a ionilor de Ag^+ la suprafaţa precipitatului de AgBr, după punctul de echivalenţă, excesul de Ag^+ va fi în mare parte adsorbit, astfel încît precipitatul de Ag_2CrO_4 va apărea mai tîrziu decît indică calculul.

Scanned with OKEN Scanner

Din aceste motive, dozarea bromurilor după această metodă este însoțită de erori pînă la +0,9% pentru concentrații inițiale de Br^- de $10^{-1}\,n$ și dacă se titrează cu $AgNO_3$ $10^{-1}n$.

7. Determinarea bromurilor după metoda Volhard. *Principiul metodei* este cu totul identic cu acela de la determinarea clorurilor. Pentru un exces de 0,1% SCN^- $10^{-1}\,m$ la titrarea clorurilor, concentrația de SCN^- în soluție va fi $10^{-5}\,m$. Deoarece pentru AgBr, $S = 3{,}3 \cdot 10^{-13}$, rezultă că la punctul și după punctul de echivalență $[Ag^+]_{AgBr} = \sqrt{S_{AgBr}} = \sqrt{3{,}3 \cdot 10^{-13}} = 5{,}74 \cdot 10^{-7}$ și deci produsul de solubilitate al tiocianatului de argint ($S = 1{,}2 \cdot 10^{-12}$) se poate realiza, pentru că $[Ag^+] \cdot [SCN^-] = 5{,}74 \cdot 10^{-7} \cdot 10^{-5} = 5{,}74 \cdot 10^{-12}$.

Rezultă deci că și în acest caz (pentru 0,1% exces de SCN^-, cînd $[SCN^-] = 10^{-5}$, adică numai 20% din $5 \cdot 10^{-5}$ rămîne ca atare în echilibru cu $FeSCN^{2+}$) are loc reacția:

$$SCN^- + Ag^+ = AgSCN$$

și deci atît echilibrul $(AgBr)_s \rightleftharpoons (AgBr)_l = Ag^+ + Br^-$, cît și echilibrul $FeSCN^{2+} \rightleftharpoons Fe^{3+} + SCN^-$ se va deplasa spre dreapta. Echilibrul $FeSCN^{2+} \rightleftharpoons Fe^{3+} + SCN^-$ se va deplasa spre dreapta atît timp cît $[SCN^-] \cdot [Ag^+] \leqslant S_{AgSCN}$, deci pînă cînd:

$$[SCN^-] = \frac{S_{AgSCN}}{[Ag^+]}.$$

În concluzie, reacția:

$$FeSCN^{2+} + AgBr = FeBr^{2+} + AgSCN$$

va vea loc pînă cînd, de pe urma solubilizării bromurii de argint, $[Br^-]$ va crește suficient pentru ca $[Ag^+]$ să fie suficient de redus, astfel încît să nu se poată forma AgSCN, deci pînă cînd:

$$[Ag^+] = \frac{S_{AgSCN}}{[SCN^-]} = \frac{1{,}2 \cdot 10^{-12}}{10^{-5}} = 1{,}2 \cdot 10^{-7}$$

și cînd:

$$[Br^-] = \frac{S_{AgBr}}{[Ag^+]} = \frac{3{,}3 \cdot 10^{-13}}{1{,}2 \cdot 10^{-7}} = 2{,}75 \cdot 10^{-6}.$$

Dacă inițial:

$$[Br^-] = 10^{-1},\ [Br^-]_{\text{rămasă în sol}} = 2{,}75 \cdot 10^{-6},$$

față de $5{,}74 \cdot 10^{-7}$, dacă nu ar fi avut loc reacția:

$$FeSCN^{2+} + AgBr = AgSCN + Fe^{3+} + Br^-$$

Eroarea va fi de $-5{,}5 \cdot 10^{-3}\%$ (volumul este dublu), deci practic inexistentă.

Scanned with OKEN Scanner

Pentru un exces de 1% soluție 10^{-1} *m* de SCN^- $[SCN^-]_{tot} = 4{,}98 \cdot 10^{-4}$, concentrația de SCN^- rămasă va fi de $1{,}68 \cdot 10^{-4}$ *m*, corespunzătoare unui randament de 66% al reacției $Fe^{3+} + SCN^-$. În aceste condiții, reacția $AgBr + SCN^- \rightleftharpoons AgSCN + Br^-$ va avea loc pînă cînd:

$$[Ag^+] = \frac{S_{AgSCN}}{[SCN^-]} = \frac{1{,}2 \cdot 10^{-12}}{1{,}68 \cdot 10^{-4}} = 7{,}14 \cdot 10^{-9},$$

cînd:

$$[Br]^- = \frac{S_{AgBr}}{[Ag^+]} = \frac{3{,}3 \cdot 10^{-13}}{7{,}14 \cdot 10^{-9}} = 4{,}62 \cdot 10^{-5},$$

adică o eroare de $-9{,}24 \cdot 10^{-2}$ % (volumul este dublu) (formula IV. 31).

În concluzie, eroarea de titrare va fi foarte mică dacă se titrează cu o soluție 10^{-1} *m* de SCN^-. Dacă se ține seama de viteza extrem de redusă a reacției $FeSCN^{2+} + AgBr = FeBr^{2+} + AgSCN$, atît din cauza solubilității scăzute a precipitatului de AgBr (viteza de deplasare spre dreapta a echilibrului $(AgBr)_s \rightleftharpoons (AgBr)_l = Ag^+ + Br^-$ este extrem de scăzută), cît și din cauza concentrațiilor foarte mici ale ionilor care participă la reacție, se poate trage următoarea concluzie verificată și de experiență: titrarea excesului de $AgNO_3$, cu SCN^-, cu indicator Fe^{3+} în prezența AgBr, se poate conduce fără separarea precipitatului cu o exactitate care practic nu depinde de reacția de solubilizare a AgBr de către excesul de SCN^-.

Modul de lucru va fi identic cu acela de la determinarea clorurii, însă nu este necesară separarea precipitatului AgBr, din motivele arătate mai sus.

Modul de calcul al cantității de bromură va fi identic cu acela de la calculul cantității de clorură, înlocuindu-se doar masa echivalentă a Cl^- cu aceea a Br^-.

8. **Determinarea bromurilor cu azotat de argint în prezență de indicator de adsorbție.** Ca indicator de adsorbție se poate folosi fluoresceina, exact în aceleași condiții ca și pentru cloruri [35]..

Eozina, respectiv sarea de sodiu, 2—5 picături în soluție apoasă 0,5%, se poate folosi de asemenea pentru determinarea bromurilor [35]. În acest caz soluția trebuie să fie acidă (pînă la cel mult 10^{-1} *n*, cu HNO_3). Se titrează apoi cu $AgNO_3$, pînă cînd precipitatul de AgBr se colorează brusc în roșu. Se poate lucra în prezența unui coloid protector (5 ml soluție 2% dextrină, pentru 25 ml soluție); în acest caz la punctul de echivalență se colorează în roșu tot lichidul (suspensia precipitatului).

Metoda dă rezultate exacte chiar la titrarea soluțiilor 10^{-3} *m* de Br^-. Pentru soluții mai diluate ($5 \cdot 10^{-4}$ *m*) eroarea ajunge pînă la $\pm 1\%$.

Ca indicator de adsorbție se poate folosi și roșu de clorfenol (soluție 0,2% în alcool) sau roșu de Congo (soluție apoasă 0,1%). Soluția bromurii se va alcaliniza slab în acest caz ($pH = 8$) înainte de titrarea cu $AgNO_3$. La punctul de echivalență, precipitatul de AgBr se va colora în roz în cazul folosirii acestor doi indicatori.

Scanned with OKEN Scanner

9. Determinarea iodurilor după metoda Volhard. *Principiul metodei* este acelaşi ca şi pentru determinarea clorurilor şi a bromurilor. Deoarece solubilitatea iodurii de argint este foarte redusă $S_{AgI} = 8{,}5 \cdot 10^{-7}$, deci $[Ag^+] = \sqrt{S_{AgI}} = \sqrt{8{,}5 \cdot 10^{-17}} = 9{,}22 \cdot 10^{-9}$, pentru un exces de 0,1% SCN^-, $[SCN^-]$ rămasă în soluţie va fi insuficientă pentru realizarea produsului de solubilitate al tiocianatului de argint. Într-adevăr, pentru 0,1% exces de SCN^-, $[SCN^-] = 10^{-5}$ (p. 512) şi deci $9{,}22 \cdot 10^{-9} \cdot 10^{-5} = 9{,}22 \cdot 10^{-14} < S_{AgSCN}$. Pentru 1% exces de SCN^-, $[SCN^-] = 1{,}68 \cdot 10^{-4}$ (p. 512) şi $9{,}22 \cdot 10^{-9} \cdot 1{,}68 \cdot 10^{-4} = 1{,}55 \cdot 10^{-12}$, adică practic acelaşi cu $1{,}20 \cdot 10^{-12}$. În concluzie, culoarea slab-roză a soluţiei, datorită cationilor $FeSCN^{2+}$ nu va dispărea nici nu va slăbi în cazul titrării excesului de $AgNO_3$ cu SCN^- în prezenţă de indicator Fe^{3+} şi în prezenţă de AgI.

De asemenea, excesul de $AgNO_3$ se va titra cu tiocianat agitînd foarte puternic şi, din acelaşi motiv, soluţia de indicator (soluţia de sare ferică) se va adăuga numai după precipitarea iodurii cu soluţia de $AgNO_3$.

Modul de lucru este identic cu acela de la determinarea clorurii şi bromurii, dar deoarece precipitatul de AgI are o mare putere de adsorbţie, mai mare decît AgCl şi AgBr, soluţia de $AgNO_3$ se va adăuga cu încetul şi agitînd cît se poate de puternic pentru ca ionii de I^- adsorbiţi de AgI să poată reacţiona cu Ag^+.

Modul de calcul este identic cu acela de la determinarea clorurii prin metoda Volhard; se va înlocui masa echivalentă a Cl^- cu aceea a I^-.

10. Determinarea argentometrică a iodurilor în prezenţa ditizonei (indicator metalocromic). Soluţia care conţine în 10 ml 6,5 — 25,0 mg I^- se acidulează cu 2 ml H_2SO_4 1 : 1, apoi i se adaugă 50 ml acetonă şi 1 ml soluţie 0,01 % de ditizonă în acetonă. Se titrează cu $AgNO_3$ 10^{-2} *m* pînă la apariţia unei colorаţii galbene-verzui. Se adaugă acum încă 3 ml soluţie de indicator şi se continuă titrarea pînă ce soluţia devine galbenă-portocalie [41].

Pentru a se obţine rezultate corecte se efectuează şi o probă în alb. Corecţia este de aprox. 0,15 ml $AgNO_3$ 10^{-2} *m*. În aceste condiţii rezultatele sînt foarte exacte.

11. Determinarea iodurilor cu azotat de argint în prezenţă de indicator de adsorbţie. Iodurile se pot titra cu $AgNO_3$ în prezenţa fluoresceinei în acelaşi condiţii ca şi clorurile şi în prezenţa eozinei în aceleaşi condiţii ca şi bromurile [35].

Ca indicator de adsorbţie se poate folosi şi diiodfluoresceina şi dimetildiiodfluoresceina (1 ml dintr-o soluţie 1% în apă a sării de sodiu pentru 25 ml soluţie de iodură).

Soluţia iodurii va fi neutră şi la punctul de echivalenţă precipitatul de AgI se va colora în roşu-albăstrui.

Ca indicator de adsorbţie se poate folosi şi *p*-etoxicrisoidina (3—5 picături dintr-o soluţie alcoolică 0,1%) [42]. Soluţia neutră a iodurii se va titra pînă cînd precipitatul va trece de la culoarea galbenă la culoarea roşie ca zmeura.

Scanned with OKEN Scanner

12. **Determinarea iodurilor în amestec cu cloruri şi în prezenţă de dimetildiiodfluoresceină** [35]. Se titrează într-o probă separată iodura cu $AgNO_3$ în soluţie neutră, în prezenţa dimetildiiodfluoresceinei (2—5 picături dintr-o soluţie apoasă 1% a sării de sodiu). La punctul de echivalenţă, precipitatul de AgI se colorează în roşu-albăstrui: soluţia nu va fi mai diluată decît $2 \cdot 10^{-2}$ *m* în iodură. În general, atît pentru soluţii mai concentrate de iodură (10^{-1} *m*) cît şi pentru acelea mai diluate (pînă la $2 \cdot 10^{-2}$ *m*), sfîrşitul titrării se sesizează după punctul de echivalenţă, şi, în consecinţă, metoda dă erori în plus (în prezenţa clorurii) pînă la +0,9%.

Pe o altă probă se titrează în prezenţa fluoresceinei (soluţie neutră) clorura + iodura.

O altă metodă pentru determinarea iodurii dintr-o soluţie în care se găseşte şi clorură este aceea în care soluţia slab alcalinizată cu carbonat de amoniu (2,5 ml soluţie 0,5 *m* pentru 100—200 ml lichid) se titrează cu $AgNO_3$ în prezenţa eozinei. La punctul de echivalenţă, precipitatul de AgI se colorează în violet-purpuriu. În acest mod se pot titra iodurile în soluţii foarte diluate (pînă la 10^{-3} *m*) şi în prezenţa unor cantităţi mari de clorură (de 10 ori mai multă clorură decît iodură).

13. **Determinarea argentometrică a bromurilor şi iodurilor în prezenţă de fluorescein-complexon (indicator de fluorescenţă-adsorbţie)** [43]. Fluorescenţa bis-di (carboxi-metil) aminometilfuoresceinei (fluorescein-complexon, calceina), fiind stinsă de ionii Ag^+, se va putea folosi pentru indicarea sfîrşitului titrării acelor anioni care formează cu Ag^+ precipitate suficient de greu solubile. Limita de diluaţie a reacţiei cu Ag^+ este foarte mare ($1: 3{,}2 \cdot 10^5$), încît titrarea Cl^- nu este posibilă. Se pot titra bromurile şi iodurile.

Modul de lucru. Soluţia de Br^- (1—55 mg) sau de I^- (1—108 mg) se aduce la $pH = 9 - 11$ (cu H_3CO_3 şi NaOH), i se adaugă 1 picătură soluţie 0,1% în apă de indicator (sarea disodică) şi se titrează cu $AgNO_3$ 10^{-1} — — 10^{-2} *m*, pînă la dispariţia fluorescenţei galbene-verzi şi la colorarea precipitului de AgBr, respectiv de AgI în roşu. Se obţin rezultate foarte exacte.

Colorarea în roşu a precipitatului arată că indicatorul se adsoarbe la suprafaţa precipitatului.

14. **Determinarea iodurilor în prezenţa iod-amidonului** [44]. *Principiul metodei.* În soluţie apoasă, iodul dă naştere unei reacţii reversibile de dismutaţie de forma:

$$3I_2 + 3H_2O \rightleftharpoons IO_3^- + 5I^- + 6H^+$$

pentru care:

$$K = \frac{[IO_3^-] \cdot [I^-]^5 \cdot [H^+]^6}{[I_2]^3} = 3{,}8 \cdot 10^{-49} \text{ (la 18°C)}.$$

Adăugînd o soluţie de Ag^+ la soluţia apoasă de iod colorată cu amidon, culoarea albastră va dispărea, deoarece din cauza reacţiei $I^- + Ag^+ = AgI$,

concentraţia în I^- se va micşora şi astfel, din cauza deplasării spre dreapta a echilibrului reacţiei de dismutaţie, concentraţia iodului va ajunge sub limita de recunoaştere cu amidon.

Dacă în soluţia de iodură se adaugă o soluţie apoasă de iod, echilibrul de dismutaţie al iodului va fi deplasat practic total spre stînga din cauza prezenţei iodurii. Numai la punctul de echivalenţă, cînd $[I^-]$ va fi extrem de redusă, iodul se va putea dismuta, iar excesul de Ag^+ va face să scadă din nou $[I^-]$ şi astfel, din cauza deplasării spre dreapta a echilibrului reacţiei de dismutaţie, concentraţia iodului va scădea pînă la decolorarea soluţiei, adică a indicatorului.

Modul de lucru. În soluţia de iodură neutră sau slab acidulată cu acid sulfuric, se adaugă 2—5 ml soluţie 0,2% de amidon şi apoi în picături o soluţie alcoolică diluată de iod pînă la albastru-slab-persistent.

În locul unei soluţii alcoolice de iod se poate adăuga o picătură dintr-o soluţie de KIO_3 sau $NaIO_3$. Are loc următoarea reacţie în prezenţa ionilor de H^+:

$$IO_3^- + 5I^- + 6H^+ \rightleftharpoons 3I_2 + 3H_2O.$$

Se titrează apoi agitînd puternic cu o soluţie de $AgNO_3$ pînă cînd coloraţia albastră a precipitatului trece în galben.

Dacă se adaugă mai multă soluţie de amidon, atunci acesta va juca rolul şi de coloid de protecţie şi schimbarea culorii din albastru în galben (culoarea iodurii de argint) se va putea observa în soluţie.

Metoda poate fi folosită pentru titrarea soluţiilor diluate de ioduri pînă la 10^{-3} *m*, cînd eroarea este de aproximativ —0,5%. Pentru soluţii mai concentrate de iodură (10^{-1} *m* — 10^{-2} *m*) eroarea este de aproximativ —0,3%.

Eroarea de titrare pentru o anumită $[H^+]$ va fi cu atît mai mare (în minus), cu cît soluţia de iodură care se titrează va fi mai diluată, deoarece cu atît echilibrul reacţiei de dismutaţie a iodului va fi mai mult deplasat spre dreapta, adică în acest caz scăderea concentraţie în I_2 va putea avea loc încă înainte de punctul de echivalenţă şi cu atît mai devreme, cu cît $[I^-]$ va fi mai mică.

De asemenea cu cît *p*H-ul soluţiei va fi mai mare, deci mai sărac în ioni de H^+, respectiv mai bogat în ioni OH^-, cu atît echilibrul acestei reacţii va fi mai deplasat spre dreapta şi deci decolorarea soluţiei va avea loc chiar cînd $[I^-]$ va fi mai mare. Soluţia nu poate fi prea alcalină şi pentrucă în acest caz din cauza reacţiei $H^+ + OH^- = H_2O$, echilibrul în reacţia de dismutaţie a iodului va putea fi deplasat spre dreapta atît de mult, încît decolorarea soluţiei să aibă loc chiar fără adaosul soluţiei de $AgNO_3$.

15. Determinarea iodurilor în prezenţa clorurilor şi bromurilor; indicator iod-amidonul. *Principiul metodei.* Dintr-o soluţie în care se găseşte Cl^-, Br^- şi I^-, Ag^+ va precipita la început iodura de argint, apoi bromura şi la urmă clorura.

Problema care se pune este aceea a găsirii unui sau mai multor indicatori cu ajutorul cărora să se poată sesiza sfîrşitul titrării iodurii şi apoi a bromurii.

În cazul unui asemenea amestec de halogenuri, sfîrşitul titrării iodurii se poate sesiza cu ajutorul iod-amidonului drept indicator. Principiul metodei pentru dozarea iodurilor este expus la p. 496.

Întrucît I^- se găseşte în prezenţa Br^-, încă înainte de punctul de echivalenţă, la titrarea $I^- + Ag^+ = AgI$, va începe să precipite AgBr (v. tabela 103).

Deplasarea spre stînga a echilibrului $3I_2 + 3H_2O \rightleftharpoons IO_3^- + 5I^- + 6H^+$ corespunde unei concentraţii foarte mici a ionilor I^-. În acest caz echilibrul va fi modificat, respectiv deplasat spre dreapta chiar pentru variaţii mici ale concentraţiilor de I^- şi astfel decolorarea soluţiei poate corespunde unei titrări incomplete (înaintea punctului de echivalenţă).

Dacă de la început echilibrul reacţiei este deplasat mai mult spre dreapta, şi anume în mediu slab alcalin, atunci concentraţia anionului I^-, rezultat din această reacţie va fi mai mare şi echilibrul nu va putea fi modificat decît datorită variaţiilor unor concentraţii mai mari de I^- (care se titrează). Cu alte cuvinte, în acest caz concentraţia redusă de I^- care rămîne netitrată ($[I^-] = 5 \cdot 10^{-5}$, pentru 99,9% KI de concentraţie iniţială 10^{-1} *m*) în momentul în care începe să precipite AgBr nu poate modifica sensibil echilibrul reacţiei de dismutaţie.

Pentru ca în prezenţa bromurii şi clorurii decolorarea să nu aibă loc mult înaintea punctului de echivalenţă al titrării iodurii, soluţia se alcalinizează. cu carbonat de amoniu [45].

Modul de lucru. În soluţia de iodură, bromură, şi clorură se adaugă 1—2 picături dintr-o soluţie 10^{-1} *n* de KIO_3 şi se acidulează slab (cîteva picături) cu o soluţie 4*n* de H_2SO_4. Se adaugă apoi 2—3 ml dintr-o soluţie 0,2% de amidon şi 5—10 ml dintr-o soluţie 2 *m* de $(NH_4)_2CO_3$ şi se titrează apoi cu soluţia de $AgNO_3$, agitînd puternic pînă cînd precipitatul de AgI devine galben.

Eroarea de titrare (în minus) va fi cu atît mai mare, cu cît concentraţia în iodură va fi mai mică şi cu cît concentraţia în bromură şi clorură va fi mai mare.

Pentru cantităţi de KBr pînă la de două ori mai mari şi de NaCl pînă la de 10 ori mai mari, metoda dă rezultate cu erori pînă la aproximativ —0,6%.

16. **Determinarea cianurilor după metoda Volhard.** *Principiul metodei* este acelaşi ca şi pentru determinarea clorurilor. Cu toate că solubilitatea dicianoargentoatului de argint ($S = 4 \cdot 10^{-12}$) care se formează în urma reacţiilor:

$$2CN^- + Ag^+ = [Ag(CN)_2]^-$$

şi

$$[Ag(CN_2)]^- + Ag^+ = Ag[Ag(CN)_2]$$

este foarte apropiată de aceea a tiocianatului de argint, totuşi titrarea excesului de $AgNO_3$ cu SCN^- nu se poate face în prezenţa precipitatului, deoarece coloraţia slab-roză obţinută la viraj nu este persistentă. Are loc reacţia:

$$Ag[Ag(CN)_2] + SCN^- = AgSCN + [Ag(CN)_2]^-.$$

Transformarea dicianoargentoatului de argint va avea loc pînă cînd:

$$[SCN^-] \cdot [Ag^+] \leqslant S_{AgSCN}$$

deci pînă cînd:

$$[Ag^+] = \frac{S_{AgSCN}}{[SCN^-]}.$$

Pentru 0,1% exces de SCN^-,

$$[SCN^-] = 10^{-5}$$

şi deci:

$$[Ag^+] = \frac{S_{AgSCN}}{10^{-5}} = \frac{1{,}2 \cdot 10^{-12}}{10^{-5}} = 1{,}2 \cdot 10^{-7},$$

astfel încît:

$$[[Ag(CN)_2]^-] = \frac{S_{Ag[Ag(CN)_2]}}{1{,}2 \cdot 10^{-7}} = \frac{4 \cdot 10^{-12}}{1{,}2 \cdot 10^{-7}} = 3{,}33 \cdot 10^{-5},$$

deci o eroare de numai —0,13% raportată la concentraţia iniţială de 10^{-1} *m* de CN^- (volumul este dublu).

Deoarece trebuie să se lucreze în mediu acid ($pH < 2{,}0$) pentru a nu hidroliza ionul Fe^{3+} ca hidroxid sau sare bazică, are loc totodată şi o solubilizare a dicianoargentoatului de argint. Anionul $[Ag(CN)_2]^-$ este al unui acid slab ($[K(Ag(CN)_2]$ este hidrolizată) şi de aceea în mediu acid are loc reacţia:

$$[Ag(CN)_2]^- + 2H^+ = Ag^+ + 2HCN$$

care duce la o deplasare spre dreapta a echilibrului:

$$(Ag[Ag(CN)_2])_s \rightleftharpoons (Ag[Ag(CN)_2])_l = [Ag(CN)_2]^- + Ag^+$$

din cauza micşorării concentraţiei ionilor $[Ag(CN)_2]^-$.

Rezultatul existenţei unei concentraţii relativ mari de H^+ este o creştere a concentraţiei ionilor de Ag^+, ceea ce duce la reacţia:

$$FeSCN^{2+} + Ag^+ = AgSCN + Fe^{3+}$$

odată cu decolorarea soluţiei. În consecinţă, mai ales din acest motiv urmează ca titrarea excesului de $AgNO_3$ cu SCN^- în prezenţa sării ferice să se facă în absenţa precipitatului de $Ag[Ag(CN)_2]$.

Scanned with OKEN Scanner

Modul de lucru. Într-un balon cotat care conţine soluţie de CN^- se adaugă un exces dintr-o soluţie de $AgNO_3$, după care se acidulează uşor (pînă la $pH = 4—5$) cu HNO_3. Se aduce cu apă la semn şi se filtrează apoi printr-un filtru uscat. Se îndepărtează primii 10—15 ml din restul filtratului se ia o cotă-parte care după acidularea cu HNO_3, pînă la 0,5—0,3 *n*, se titrează cu SCN^- în prezenţa sării ferice pînă la roz-slab persistent.

Deoarece precipitatul de $Ag[Ag(CN)_2]$ adsoarbe puternic ionii de Ag^+, se va folosi un volum mai mic din soluţia de SCN^- pentru titrarea excesului de Ag^+ şi de aceea metoda este însoţită de erori pînă la +0,7%.

Pentru calcul se va lua pentru 1 mol Ag^+, 1 mol de CN^-, deoarece în ansamblu reacţia care stă la baza titrării este următoarea:

$$2CN^- + 2Ag^+ = Ag[Ag(CN)_2].$$

17. **Determinarea cianurilor în prezenţa fluoresceinei-complexonului (indicator de fluorescenţă-adsorbţie)** [43]. Cantităţi foarte mici de CN^- (pînă la 0,3 mg) se pot determina cu rezultate exacte folosind fluoresceincomplexonul (calceina) (p.) ca indicator (1 picătură din soluţia 0,1% în apă a sării disodice). Soluţia de CN^- adusă la $pH = 10 — 11$ cu un amestec de $H_3BO_3 + NaOH$ se titrează cu $AgNO_3$ $10^{-1} — 5 \cdot 10^{-3}$ *m* pînă la dispariţia fluorescenţei galben-verzui şi colorarea precipitatului de $Ag[Ag(CN)_2]$ în roz.

Pentru calcul se consideră reacţia:

$$2CN^- + 2Ag^+ = Ag[Ag(CN)_2].$$

18. **Determinarea tiocianaţilor după metoda Volhard.** În soluţia de tiocianat în prealabil acidulată cu HNO_3 pînă la o concentraţie de 0,3—0,5 *n*, se adaugă un exces dintr-o soluţie titrată de $AgNO_3$. Excesul de $AgNO_3$ se titrează cu o soluţie de SCN^- în prezenţa sării ferice (alaun sau azotat) ca indicator, pînă la roz-slab persistent.

19. **Determinarea tiocianaţilor cu azotat de argint în prezenţă de indicator de adsorbţie.** Tiocianaţii se pot titra cu $AgNO_3$ în prezenţa fluoresceinei în aceleaşi condiţii ca şi clorurile, sau în prezenţa eozinei în aceleaşi condiţii ca şi bromurile şi iodurile [35].

Ca indicator de adsorbţie în mediu slab alcalin se poate folosi fenolftaleina şi albastru de bromfenol (sarea de sodiu în soluţie apoasă 0,1%, 3—5 picături) [46].

Soluţia de tiocianat trebuie să fie slab alcalină şi la punctul de echivalenţă precipitatul de AgSCN se va colora brusc în albastru-violet.

20. **Determinarea clorurilor, bromurilor şi iodurilor cu azotat de argint şi retitrarea acestuia cu tiocianat în prezenţa unui indicator de redox-adsorbţie.** *Principiul metodei.* În soluţia neutră, de clorură, bromură sau iodură se adaugă un exces dintr-o soluţie de $AgNO_3$ care se titrează cu tiocianat în prezenţa unui indicator de redox-adsorbţie.

Scanned with OKEN Scanner

Modul de lucru. În soluţia neutră de clorură, bromură sau iodură (10–20 ml) se adaugă un exces dintr-o soluţie titrată de $AgNO_3$ apoi 5—6 picături dintr-o soluţie de 1% de $Cu(CH_3COO)_2$ şi 3—4 picături dintr-o soluţie alcoolică 1% de benzidină, (*o*-toluidină) [19] sau *o*-dianisidină [20,47]. Se titrează apoi, agitîndu-se, excesul de $AgNO_3$ cu o soluţie de KSCN pînă ce precipitatul de AgCl, AgBr sau AgI se colorează în albastru-persistent.

Pînă la o concentraţie de 10^{-2} *m* halogenură, metoda dă aceleaşi rezultate cu metoda Volhard.

Determinarea clorurii după această metodă prezintă faţă de metoda Volhard avantajul unui viraj persistent, nefiind deci necesară filtrarea, respectiv titrarea excesului de azotat de argint în absenţa precipitatului de AgCl.

21. **Determinarea piperazinei şi a hidrazidei izonicotinice** [48]. Metoda se bazează pe formarea precipitatelor $[CuA](SCN)_2$ (A = piperazină, hidrazidă izonicotinică), cu un exces de SCN^-, care se titrează argentometric Se lucrează în modul următor : soluţia substanţei de analizat se aduce într-un balon cotat de 100 ml, i se adaugă un exces dintr-o soluţie de NH_4SCN $2—10^{-1}$ *m* şi sub agitare un foarte mic exces dintr-o soluţie de $CuSO_4$ 5%. Se lasă 30 min. apoi se completează cu apă la semn şi se filtrează print-un filtru uscat, îndepărtînd prima porţiune de 10 ml. Într-o cotă-parte a filtratului (40 ml) se determină SCN^- după metoda Volhard.

1 ml SCN^- $2 \cdot 10^{-1}$ *m* corespunde la 8,614 mg piperazină şi la 13,712 mg hidrazidă izonicotinică.

22. **Determinarea argentometrică indirectă a potasiului** [49]. *Principiul metodei.* Ionii K^+ formează un compus greu solubil cu tetrafenilboratul de sodiu (kalignost) ; $S = 5 \cdot 10^{-9}$. Are loc următoarea reacţie :

$$K^+ + Na[B(C_6H_5)_4] = K[B(C_6H_5)_4] + Na^+.$$

Precipitatul de tetrafenilborat de potasiu se dizolvă în acetonă şi se titrează cu $AgNO_3$ în prezenţa de albastru-variamin. Are loc reacţia de precipitare :

$$K[B(C_6H_5)_4] + AgNO_3 = Ag[B(C_6H_5)_4] + KNO_3.$$

Modul de lucru. Soluţia care conţine 1—100 mg K în 50—150 ml se aduce la *p*H = 4, apoi se adaugă o soluţie apoasă de 2% de tetrafenilborat de sodiu, în cantitate de 1,5—2 ori mai mare decît este necesar. Se aşteaptă 10 min, apoi se filtrează prin hîrtie de filtru. Precipitatul nu se trece cantitativ din pahar pe pîlnie, deoarece tot aici se va dizolva în acetonă. Se spală de 3 ori cu puţină soluţie saturată de precipitat, apoi de 2 ori cu o soluţie 1% de acid acetic. Se desprinde hîrtia de filtru şi se aduce în paharul în care a avut loc precipitarea. Se dizolvă în acetonă (10 ml pentru 25 mg K), se adaugă 3 picături indicator 1% în acid acetic 20% şi 1 ml KBr 10^{-1} *m* (se scade din consumul de Ag^+), apoi se titrează cu $AgNO_3$ pînă la trecerea culorii la violet. ($AgNO_3$ $5 \cdot 10^{-2}$ *m* pentru cantităţi de K^+ pînă la 25 mg şi 10^{-1} *m* $AgNO_3$ pentru cantităţi mai mari de K.)

1 ml $AgNO_3$ 10^{-1} *m* corespunde la 3,9102 mg K.

Este de notat că volumul soluției de $AgNO_3$ cu care se titrează nu trebuie să fie mai mare decît volumul acetonei folosite la dizolvarea precipitatului, deoarece la o diluare pronunțată se separă $K[B(C_6H_5)_4]$.

Precipitatul se poate filtra și prin creuzet filtrant de sticlă (nr. 4), de unde după spălare se dizolvă în acetonă și se spală final tot cu acetonă. Soluția se colectează tot în paharul în care s-a efectuat precipitarea. Volumul final de acetonă nu va întrece 10 ml pentru 25 mg K.

Soluția de tetrafenilborat de sodiu se prepară prin dizolvarea a 2g substanță în 100 mg apă. Se mai adaugă 1 picătură soluție $2 \cdot 10^{-1}$ *m* de $Al(NO_3)_3$. Se filtrează, din cauza opalescenței, și se aduce cu NaOH la pH = 6 — 7. Este stabilă o lună.

Ionii Hg_2^{2+}, Hg^{2+}, Ag^+, NH_4^+, Cu^+, Pb^{2+}, Rb^+, Cs^+, Tl^+, Th^{4+}, Ce^{4+} și o serie de baze organice cu azot deranjează Ca^{2+}, Mg^{2+}, Li^+, Na^+, Sr^{2+}, Ba^{2+}, Al^{3+}, Fe^{3+}, Cr^{3+}, Zn^{2+} și PO_4^{3-} nu deranjează. Ionii NH_4^+ se îndepărtează cu CH_2O (se formează hexametilentetramină).

Trebuie menționat că titrarea $K[B(C_6H_5)_4]$ cu $AgNO_3$ în soluție acetonică se poate efectua și prin metoda Volhard. În acest scop, după dizolvarea precipitatului în acetonă se adaugă un exces dintr-o soluție de $AgNO_3$ ($10^{-1} — 5 \cdot 10^{-2}$ *m*), se diluează cu apă la 100 ml și se acidulează cu HNO_3 la pH = 1. Se adaugă 5—6 picături de indicator (soluție 10% de alaun feric) și se titrează cu NH_4SCN 10^{-1} *m*.

23. **Determinarea sulfatului cu azotat de plumb în prezență de ditizonă (indicator metalocromic).** *Principiul metodei.* Sulfații precipită cu sărurile de plumb, sulfatul de plumb, după reacția:

$$SO_4^{2-} + Pb^{2+} = PbSO_4.$$

În prezența unui indicator metalocromic, la punctul de echivalență culoarea soluției se va modifica.

Se poate folosi ditizona [50] sau piridil (2-azo-4)-rezorcina (PAR) [51].

Modul de lucru. Soluția care conține 20—40 mg SO_4^{2-} la 10 ml se aduce cu amoniac sau cu acid azotic la pH = 4, în prezență de bromfenol (verde-deschis) (2 picături soluție alcoolică 0,1%). Se adaugă apoi 1 ml acid acetic 20%, 50 ml acetonă, 1 ml ditizonă (soluție 0,1% în acetonă, proaspăt preparată) și se titrează cu o soluție de $Pb(NO_3)_2$ $2 \cdot 10^{-2}$ *m* pînă la trecerea culorii de la verde la roșu, agitînd bine după fiecare adaos.

Deranjează clorurile și de aceea se îndepărtează prin evaporare la uscare cu acid azotic concentrat.

Cationii care dau chelați cu ditizona deranjează de asemenea și de aceea se îndepărtează prin schimb ionic, așa cum se arată la p. 505

În cazul folosirii indicatorului PAR se lucrează astfel: soluția care conține 2—100 mg SO_4^{2-} fără metale grele și cu mai puțin de 0,5 g $NaNO_3$ și 50 mg Cl^- se acidulează cu HNO_3 diluat și se fierbe pentru îndepărtarea bioxidului de carbon. Se diluează la 25 ml, se adaugă 0,5 g urotropină. 25 ml alcool izopropilic, și 3—4 picături indicator (soluție apoasă 0,1%),

Scanned with OKEN Scanner

Se aduce cu HNO_3 la $pH = 6$, apoi se titrează cu soluţie 10^{-1} *m* de $Pb(NO_3)_2$ pînă la trecerea culorii de la roşu la galben.

Metalele grele se îndepărtează prin schimb ionic (p. 505), iar clorurile prin evaporare la sec cu HNO_3 conc.

Obţinerea unei soluţii titrate de azotat sau acetat de plumb. Pentru obţinerea unei soluţii de azotat sau acetat de plumb cu titru cunoscut se poate proceda pe cale complexometrică aşa cum se arată la p 585.

24. **Determinarea sulfatului cu clorură de bariu în prezenţă de rodizonat** [52]. *Principiul metodei* este identic cu acela descris la determinarea bariului cu sulfat în prezenţa rodizonatului de sodiu (p. 515). Deoarece însă la titrarea directă a sulfatului cu clorură de bariu, după punctul de echivalenţă excesul de Ba^{2+} trece numai cu încetul în rodizonatul de bariu roşu, se procedează la titrarea inversă, adică soluţia de sulfat va fi în biuretă şi soluţia de $BaCl_2$ în flacon.

Modul de lucru este identic cu acela de la determinarea bariului cu sulfat.

Modul de obţinere a soluţiei titrate de clorură de bariu este arătat mai jos.

Obţinerea unei soluţii titrate de sare de bariu . Pentru obţinerea unei soluţii de bariu cu titru cunoscut se procedează după metoda gravimetrică. În acest scop din soluţia de $BaCl_2$ se ia un anumit volum şi se dozează gravimetric bariul prin precipitare ca sulfat de bariu. Soluţia care conţine sarea de bariu se diluează la 100—150 ml se acidulează slab cu HCl (4—5 picături HCl conc.), după care se precipită la fierbere cu acid sulfuric *n*, adăugat în picături. Se lasă pe baia de apă 2—3 ore şi se filtrează printr-un filtru des (bandă albastră). Se spală cu apă prin decantare de 4—5 ori şi apoi se aduce cu apă fierbinte acidulată cu 3—4 picături H_2SO_4 10^{-1} *n*, pe filtru. Se spală în continuare de trei ori cu apă după care precipitatul încă umed se aduce în creuzet, se arde hîrtia şi apoi se calcinează la 600—700°C. Cantitatea de reziduu *a*, înmulţită cu 0,5885, dă cantitatea de bariu din proba analizată.

25. **Determinarea sulfaţilor solubili cu clorură de bariu în prezenţa alizarinei S** [53]. *Principiul metodei.* Sulfatul din proba de analizat se titrează în soluţie alcoolică sau acetonică şi în mediu acid (acid acetic) cu $BaCl_2$, în prezenţă de alizarinsulfonat de sodiu (alizarină S) ca indicator de adsorbţie.

Modul de lucru. Soluţiei neutre de analizat i se adaugă un volum egal de alcool metilic, 2 ml acid acetic şi 0,2 ml soluţie apoasă 0,1% de alizarină S. Se titrează apoi cu o soluţie $5 \cdot 10^{-2}$ *n* de $BaCl_2$ pînă cînd culoarea trece de la galben la roz. În apropierea punctului de echivalenţă culoarea trece prin brun-roşu. Virajul se poate observa şi la lumina artificială, dacă în spatele vasului de titrare se află o hîrtie albastră şi se aşază pe o placă (hîrtie) albă.

Un consum prea mare de $BaCl_2$ poate modifica sensibil concentrația soluției în alcool metilic și de aceea se are în vedere ca pentru 25 ml soluție inițială, căreia i s-a adăugat 25 ml alcool metilic, consumul de soluție de $BaCl_2$ să nu treacă de 15 ml. Se pot doza astfel cantități de 50—500 mg SO_4^{2-}/l cu o eroare de cel mult $\pm$ 10 mg/l.

Titrul soluției de $BaCl_2$ se stabilește față de Na_2SO_4 în aceleași condiții.

În cazul unor cantități mici de SO_4^{2-} sau în prezență de săruri în cantitate mare, indicatorul nu se adsoarbe în întregime pe precipitate. Soluția rămîne colorată și virajul indicatorului de pe suprafața precipitatului este acoperit de indicatorul rămas în soluție. De aceea, se adaugă de la început o suspensie de $BaSO_4$ pentru a adsorbi întreaga cantitate de indicator.

Modul de lucru în acest caz este următorul [54]. La 25 ml din soluția de analizat care poate conține 0,3—0,5 g săruri se adaugă 15 ml acetonă și 5 picături soluție apoasă 0,2% de alizarină S, precum și 2 ml suspensie de $BaSO_4$ (8,87 g Na_2SO_4 + 15,25 g $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ la 1 000 ml se lasă peste noapte, se decantează, iar precipitatul se trece în suspensie cu 2 l apă; după o nouă decantare, precipitatului rămas i se adaugă 2,5 g acetat de magneziu și se diluează cu apă la 100 ml).

După adaosul suspensiei de $BaSO_4$ se adaugă acid acetic conc. pînă ce culoarea trece de la roz la galben — galben deschis — și se titrează apoi încet cu $BaCl_2$ agitînd energic pînă ce culoarea trece în roz. Este necesar să se facă și o probă oarbă, iar consumul de $BaCl_2$ se va scădea din cel folosit la titrarea probei analizate.

Prezența Ca^{2+}, Al^{3+}, și Fe^{3+} stînjenește titrarea, deoarece acești cationi vor fi coprecipitați de $BaSO_4$. De aceea, în acest caz (de exemplu, în analiza apelor) soluția se trece peste un cationit saturat cu sodiu, RNa. Are loc trecerea cationilor străini în cationit ($RNa + Ca^{2+} = RCa + 2Na^+$) și astfel se realizează condițiile titrării ionului SO_4^{2-}.

26. Determinarea sulfatului cu clorură de bariu în prezența sistemului MgY^{2-} + eriocrom negru T (erio T) [6]. *Principiul metodei.* După precipitarea sulfatului, ionii de Ba^{2+} în exces deplasează ionii de Mg^{2+} din complexonat, odată cu colorarea soluției în roșu din cauza formării chelatului MgI^- (p. 569).

Modul de lucru. Soluția care la 10 ml conține 10—100 mg SO_4^{2-} se aduce la $pH = 10$ cu 2 ml soluție tampon $NH_4Cl + NH_4OH$ (50 g NH_4Cl + + 400 ml soluție conc. de NH_3, apoi la 1 000 ml cu apă). Se mai adaugă alcool de 95%, încît la sfîrșitul titrării concentrația sa să fie 60% vol., apoi 1 ml soluție 10^{-1} *m* de complexonat de magneziu (prepararea acestei soluții este descrisă la p. 591). Soluției de complexonat de magneziu, folosită la această titrare, i se adaugă înainte de întrebuințare 1—2 picături dintr-o soluție 10^{-1} *m* de complexon III. Altfel, virajul indicatorului are loc înaintea punctului de echivalență.

După adăugarea indicatorului (un vîrf de spatulă amestec 500 p NaCl + + 1 p erio *T*) se titrează cu $BaCl_2$ 10^{-1} *m*, agitînd puternic pînă la trecerea culorii de la albastru la roșu-violet.

Metalele grele deranjează și de aceea se îndepărtează prin schimb ionic.

27. **Determinarea indirectă a sulfatului folosind indicator redox.** *Principiul metodei.* Metoda se bazează pe precipitarea sulfatului cu un exces dintr-o soluţie titrată de Pb^{2+}, exces care se titrează cu o soluţie de ferocianură, în prezenţă de albastru-variamin, fără separarea precipitatului [55]. În scopul micşorării solubilităţii precipitatului de $PbSO_4$, titrarea se efectuează în soluţie de alcool metilic (75% final).

Modul de lucru. Soluţiei de SO_4^{2-} aduse aproape de fierbere, i se adaugă un exces dintr-o soluţie titrată de $Pb(NO_3)_2$. Se răceşte, se adaugă atîta alcool metilic, încît final, concentraţia sa să fie 75% vol., apoi 2 picături soluţie 0,2 *m* de $K_3[Fe(CN)_6]$ şi 2—3 picături soluţie 1% de albastru-variamin. Se încălzeşte la 60° C şi se titrează excesul de Pb^{2+} cu o soluţie $10^{-1} - 5 \cdot 10^{-2}$ *m* de $K_4[Fe(CN)_6]$ pînă la trecerea culorii de la violet la galben-deschis.

Prezenţa ionilor Na^+, NH_4^+ şi K^+ în cantităţi de peste 5 ori mai mari (în echivalenţi) deranjează.

Toţi cationii grei deranjează şi de aceea trebuie îndepărtaţi. În acest scop, soluţia de analizat se trece printr-o coloană de cationit în forma RH. Are loc schimbul:

$$RH + M^{n+} = RM + nH^+.$$

Se spală coloana cu apă distilată, iar soluţia obţinută se neutralizează cu KOH. La nevoie se concentrează.

28. **Determinarea argentometrică a fosfaţilor şi arseniaţilor.** *Principiul metodei.* Ionul PO_4^{3-} şi AsO_4^{3-} formează cu ionul Ag^+ combinaţii greu solubile: fosfatul (Ag_3PO_4) şi arseniatul (Ag_3AsO_4) de argint. Pentru Ag_3PO_4, $S = 1{,}3 \cdot 10^{-20}$ ($c = 4{,}68 \cdot 10^{-6}$ mol/l) şi pentru Ag_3AsO_4, $S = 1{,}0 \cdot 10^{-22}$ ($c = 1{,}36 \cdot 10^{-6}$ mol/l) deci precipitate destul de greu solubile, mai greu solubile decît AgCl, pentru care $S = 1{,}7 \cdot 10^{-10}$ şi $c = 1{,}3 \cdot 10^{-5}$ *m*.

Soluţia de fosfat sau de arseniat se tratează cu un exces dintr-o soluţie de $AgNO_3$ şi apoi se alcalinizează uşor ($pH = 8$). Într-o cotă-parte a filtratului se titrează excesul de $AgNO_3$.

Are loc următoarea reacţie:

$$PO_4^{3-} + 3Ag^+ = Ag_3PO_4$$

sau

$$Na_2HPO_4 + 3AgNO_3 \rightleftharpoons Ag_3PO_4 + 2NaNO_3 + HNO_3.$$

Deci, în cazul fosfaţilor şi arseniaţilor acizi, precipitarea nu va fi completă din cauza acidului care rezultă din reacţie. Slaba alcalinizare a soluţiei după precipitare are tocmai rolul de a deplasa echilibrul în reacţia de precipitare; excesul de $AgNO_3$ mai are şi rolul de a micşora şi mai mult solubilitatea precipitatului de argint.

Modul de lucru. În soluţia de fosfat sau de arseniat dintr-un balon cotat, se adaugă un exces dintr-o soluţie de $AgNO_3$. Se neutralizează apoi cu NaOH, liber de clorură, pînă la $pH = 8$, în prezenţa roşului de fenol (culoa-

Scanned with OKEN Scanner

rea galbenă a indicatorului trece spre roz [56]. Se aduce apoi cu apă la semn şi se filtrează printr-un filtru uscat. Prima porţiune a filtratului se îndepărtează, iar din rest se ia o cotă-parte şi se titrează excesul de $AgNO_3$ în soluţie de HNO_3 cu SCN^- în prezenţa sării ferice.

După aceeaşi metodă se pot doza mulţi anioni care formează cu Ag^+ precipitate greu solubile, de exemplu cromatul, oxalatul, carbonatul, iodatul, selenitul etc.

29. **Determinarea fosfaţilor cu acetat de plumb în prezenţă de dibromfluoresceină** [57]. *Principiul metodei.* În soluţie neutră sau slab alcalină, fosfaţii precipită cu acetatul de plumb, fosfatul neutru de plumb, după următoarea reacţie:

$$2PO_4^{3-} + 3Pb^{2+} = Pb_3(PO_4)_2$$

respectiv:

$$2Na_2HPO_4 + 3Pb(CH_3 - COO)_2 = Pb_3(PO_4)_2 + \\ + 4CH_3 - COONa + 2CH_3 - COOH$$

sau

$$2NaH_2PO_4 + 3Pb(CH_3 - COO)_2 = Pb_3(PO_4)_2 + \\ + 2CH_3 - COONa + 4CH_3 - COOH$$

La punctul de echivalenţă, precipitatul de fosfat de plumb se va colora în prezenţa unui indicator de adsorbţie.

Modul de lucru. Soluţia fosfatului de concentraţie aproximativ $5 \cdot 10^{-2} m$ se neutralizează cu NaOH sau cu HNO_3 pînă la roz-slab în prezenţa fenolftaleinei. Se titrează apoi cu o soluţie $5 \cdot 10^{-2} m$ de acetat de plumb în prezenţa a 2—3 picături soluţie de dibromfluoresceină (soluţie 0,1% a sării de sodiu), agitînd puternic. La punctul de echivalenţă, precipitatul de $Pb_3(PO_4)_2$ se colorează în roz.

Obţinerea unei soluţii de acetat de plumb cu titru cunoscut este arătată la p. 503.

30. **Determinarea fosfaţilor cu azotat de bismut în prezenţă de ditizonă** [58].

Principiul metodei. Ionul PO_4^{3-} se titrează cu o soluţie azotică de $Bi(NO_3)_3$ în prezenţa ditizonei în soluţie cloroformică. Are loc reacţia:

$$PO_4^{3-} + Bi^{3+} = BiPO_4\,;\; S_{BiPO_4} = 1{,}3 \cdot 10^{-23}$$

şi

$$c = 3{,}6 \cdot 10^{-12}\ \text{mol/l}.$$

Indicatorul formează cu excesul de ioni de Bi^{3+} un ditizonat de culoare galbenă-portocalie (complex intern), insolubil în apă şi care va trece prin agitare în cloroform (faza organică, nemiscibilă cu apa). Punctul final va fi astfel „extras".

Scanned with OKEN Scanner

Modul de lucru. Soluția de PO_4^{3-}, în concentrație de 50—25 mg P_2O_5 la 25 ml, se aduce la pH = 4,50 cu o soluție tampon de acid acetic și acetat de sodiu (6 ml acid acetic glacial + 13,6 g $CH_3COONa \cdot 3H_2O$, apoi cu apă la 1 l). Se adaugă 1 ml soluție de ditizonă 0,03% în cloroform și se titrează cu încetul sub agitare continuă cu o soluție azotică de $Bi(NO_3)_3$. Virajul la cenușiu al indicatorului încă de la începutul titrării nu se va lua în considerare. Prin adăugarea în continuare a soluției de $Bi(NO_3)_3$, culoarea indicatorului revine la verde, urmînd să vireze în cenușiu deschis abia la punctul de echivalență.

Metoda este deosebit de exactă. Toți cationii care dau fosfați greu solubili la pH = 4,50 adică în condițiile de aciditate în care se lucrează, vor împiedica titrarea (Th^{4+}, Zr^{4+}, Sn^{4+}, Al^{3+}, Cr^{3+}, Fe^{3+}). De aceea, acești ioni se vor îndepărta în prealabil prin trecerea soluției (acide) peste o coloană de cationit în forma RNa. Are loc următoarea reacție de schimb:

$$RNa + M^{n+} = RM + nNa^+$$

Soluția de $Bi(NO_3)_3$ se prepară pornind de la azotat de bismut cristalizat și va conține 2% HNO_3 liber. Titrul se va stabili cu o soluție de fosfat de sodiu în aceleași condiții ca și la titrare.

Titrarea se poate efectua și cu o soluție de acetat de plumb, în aceleași condiții, pînă la colorarea cloroformului în roz.

Pentru calcul se consideră reacția:

$$2PO_4^{3-} + 3Pb^{2+} = Pb_3(PO_4)_2.$$

31. **Determinarea fosfatului prin titrarea cu clorură de magneziu în prezență de erio T** [59] (indicator metalocromic). Soluția care la 10 ml conține 10—100 mg PO_4^{3-} se aduce la pH=10 cu 3 ml amestec tampon NH_4Cl+NH_4OH (50g NH_4Cl+400 ml amoniac concentrat și apă la 1 000 ml). Se adaugă apoi indicatorul (un vîrf de spatulă amestec 500 p NaCl+1p erio T) și atîta alcool de 95% încît la sfîrșitul titrării concentrația sa să fie 15—20%. Se titrează acum cu încetul și agitînd puternic cu o soluție de $MgCl_2$ $10^{-1}m$ pînă la trecerea culorii de la albastru la roșu-violet. Cu excepția cantionilor alcalini, toți ceilalți deranjează și de aceea se vor îndepărta prin schimb ionic (p. 505).

Pentru calculul cantității de fosfat se consideră reacția:

$$PO_4^{3-} + NH_4^+ + Mg^{2+} = MgNH_4PO_4$$

32. **Determinarea unui amestec de fosfat și sulfat prin titrare cu Mg^{2+} și Ba^{2+} în prezență de indicator metalocromic** [60] Fosfatul se determină prin titrare cu $MgCl_2$ în condițiile descrise mai înainte. În continuare se determină sulfatul astfel: soluția colorată în roșu-violet (care conține 10—100 mg SO_4^{2-}) se aduce la albastru-verzui cu ajutorul unei soluții $10^{-1}m$ de complexon III, apoi încă 0,05 ml soluție de complexon. Se titrează în continuare cu soluția de $BaCl_2$ $10^{-1}m$, în picături și agitînd puternic, pînă la trecerea culorii de la albastru la roșu-violet.

Scanned with OKEN Scanner

33. **Determinarea indirectă a fosfatului, folosind indicator redox.** *Principiul metodei.* Metoda se bazează pe precipitarea fosfatului cu un exces dintr-o soluție titrată de Pb^{2+}, exces care se titrează cu ferocianură de potasiu în prezență de fericianură și de indicator redox albastru-variamin B [61[.

Modul de lucru. Soluția care conține fosfat se aduce la pH=4,6 prin adaos de 10 ml soluție tampon $CH_3—COOH+CH_3—COONa$ (5,7 ml acid acetic glacial +13,6 g acetat de sodiu la 1 000 ml apă), apoi i se adaugă un exces dintr-o soluție de $Pb(NO_3)_2$. Se filtrează și se spală cu alcool metilic de 20%. În filtrat se mai adaugă atîta alcool metilic încît, final, concentrația sa să fie 25% vol. Se titrează apoi la 60°C cu soluția de $K_4[Fe(CN)_6]$ în prezență de fericianură (2 picături soluție 0,2 n) și de albastru-variamin (3 picături soluție 1%), pînă la trecerea culorii de la violet la galben deschis.

Pentru calculul cantității de fosfat se consideră reacția:

$$2PO_4^{3-} + 3Pb^{2+} = Pb_3(PO_4)_2.$$

Prezența cationilor metalelor grele deranjează (unii ca Al^{3+}, Fe^{3+} etc. precipită ca fosfați chiar la pH=4,6) și de aceea se vor îndepărta prin trecerea soluției de fosfat printr-o coloană de cationit tare în forma RH. Are loc reacția:

$$RH + M^{n+} = RM + nH^+.$$

Se spală coloana cu apă distilată, iar soluția obținută se aduce cu NaOH la pH = 5—6. La nevoie se concentrează.

34. **Determinarea molibdatului în prezența sistemului indicator** CuY^{2-} + + *PAN* [4]. Principiul metodei a fost expus la p. 465.

Modul de lucru: Soluției de molibdat adusă în prealabil la pH=6 și apoi la fierbere, i-se adaugă o picătură din soluția de complexonat cupric $10^{-2}m$, și 3—5 picături soluție 0,1% alcoolică de PAN. Se titrează la 80°C cu soluția de azotat de plumb pînă la trecerea culorii de la portocaliu la roșu-zmeură.

35. **Determinarea sulfurilor cu ZnX_2 în prezență de eriocrom negru T** [62]. *Principiul metodei.* Sulfura se precipită cu o sare solubilă de zinc în soluție tampon de NH_4Cl și NH_4OH (pH= 10) în prezența unui indicator metalocromic, eriocrom negru T, după reacția:

$$S^{2-} + Zn^{2+} = ZnS.$$

Modul de lucru. Unui volum de 200—400 ml din soluția de analizat care conține 10—40 mg Na_2S (K_2S) i se adaugă 30 ml soluție tampon cu pH≈10 (50 g NH_4Cl+400 ml NH_3 25% și cu apă la 1 000 ml), precum și 0,2 g indicator (amestec de eriocrom negru T+NaCl în proporția de 1 : 500). Se titrează cu o soluție de $ZnSO_4$ ($ZnCl_2$) $5 \cdot 10^{-2}m$ pînă ce culoarea trece de la albastru la roșu.

Scanned with OKEN Scanner

SO_4^{2-}, SO_3^{2-}, $S_2O_3^{2-}$, CO_3^{2-}, PO_4^{3-}, Ca^{2+} nu stînjenesc titrarea. Fe^{3+} și Mg^{2+} în cantitate mai mare decît 3 mg precum și Mn^{2+} în cantitate mai mare decît 0,2 mg stînjenesc determinarea.

Metoda prezintă avantaje față de metoda iodometrică de analiză a soluțiilor tehnice de Na_2S care mai conțin SO_3^{2-} și $S_2O_3^{2-}$, motiv pentru care determinarea iodometrică a sulfurii se face după prealabila sa precipitare cu $ZnCO_3$.

36. **Determinarea mercurometrică a clorurilor, bromurilor și iodurilor** [63]. *Principiul metodei.* Se titrează soluția de Cl^-, Br^- sau I^- cu $Hg_2(NO_3)_2$. Precipită halogenurile mercuroase corespunzătoare, a căror solubilitate este mai mică decît a celor de argint, după cum reiese din tabela alăturată.

AgX	S_{AgX}	c, mol/l	Hg_2X_2	$S_{Hg_2X_2}$	c, mol/l
AgCl	$1{,}7 \cdot 10^{-10}$	$1{,}3 \cdot 10^{-5}$	Hg_2Cl_2	$2{,}0 \cdot 10^{-18}$	$7{,}9 \cdot 10^{-7}$
AgBr	$3{,}3 \cdot 10^{-12}$	$1{,}82 \cdot 10^{-6}$	Hg_2Br_2	$1{,}3 \cdot 10^{-21}$	$6{,}9 \cdot 10^{-8}$
AgI	$8{,}5 \cdot 10^{-17}$	$9{,}1 \cdot 10^{-9}$	Hg_2I_2	$1{,}2 \cdot 10^{-28}$	$3{,}1 \cdot 10^{-10}$

Are loc următoarea reacție:

$$2X^- + Hg_2^{2+} = Hg_2X_2.$$

Ca indicator de adsorbție se folosește difenilcarbazida (soluție alcoolică 1%) sau difenilcarbazona (soluție alcoolică 1%).

Modul de lucru. Soluția de Cl^- în concentrație de 10^{-2}—$10^{-1}m$ și care conține HNO_3 în concentrație de $5 \cdot 10^{-1}m$ se titrează cu $Hg_2(NO_3)_2$ pînă la colorarea precipitatului în albastru-violet. Este preferabil ca indicatorul să se adauge spre sfîrșitul titrării.

De aceea, este necesară o titrare auxiliară. Soluția de Br^- poate fi de asemenea în concentrație de la 10^{-2}—10^{-1} n și va conține HNO_3 în concentrație peste 4 n. Indicatorul se adaugă în aceleași condiți ica și la titrarea Cl^-. Culoarea precipitatului trece la punctul de echivalență de la gălbui la albastru-violet.

Soluția de I^- în concentrație sub $2{,}5 \cdot 10^{-2}$ n trebuie să fie mai slab azotică (altfel are loc oxidarea iodurii). Indicatorul se poate adăuga de la început, dar se va titra numai cu încetul. La punctul de echivalență, culoarea trece de la verzui la verde-albastru.

Dacă HNO_3 conține HNO_2, acesta se va distruge cu uree. Prezența Fe^{3+} și SO_4^{2-} jenează titrarea. Fe^{3+} se va complexa cu F^- sau cu H_3PO_4, iar SO_4^{2-} se va precipita cu Ba^{2+}.

Se poate lucra și în soluții tulburi sau slab colorate.

Obținera unui soluții titrate de azotat mercuros.

Soluția de $Hg_2(NO_3)_2$, se prepară prin aducerea sării $Hg_2(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ în 400 ml apă caldă și o cantitate de HNO_3, liber de X^- și HNO_2, încît la

sfîrşit, cînd se aduce la 1 l, concentraţia sa să fie 10^{-2}—$2 \cdot 10^{-1}$ n. Dacă este necesar se filtrează şi apoi se adaugă 2—3 picături de mercur metalic, în scopul împiedicării reacţiei de disproporţionare a sării mercuroase:

$$Hg_2^{2+} \rightleftharpoons Hg^{2+} + Hg.$$

Sticla în care se păstrează soluţia poate avea şi dop de plută sau de masă plastică. Titrul se stabileşte cu NaCl în prealabil încălzită la 500—600°C pînă la masă constantă. Soluţia astfel preparată este stabilă un an.

Metoda mercurometrică pentru determinarea halogenurilor dă rezultate exacte (precipitat greu solubil şi viraj net), chiar la concentraţii mai mici, la care metodele Mohr şi Volhard sînt mai puţin exacte.

37. **Determinarea mercurometrică a clorurilor şi bromurilor în prezenţă de indicator redox** [64]. *Principiul metodei.* Metoda se bazează pe titrarea Cl^-, respectiv a Br^- cu Hg_2^{2+}, în prezenţă de albastru-variamin, care, la punctul de echivalenţă, cu ionii Hg_2^{2+} se oxidează, schimbîndu-şi culoarea. Deoarece viteza reacţiei $Hg_2^{2+} + I_{red} = 2Hg + I_{oxid}$ este mică, se adaugă NH_4NO_3 pentru a o mări.

Modul de lucru. Soluţiei de Cl^- sau de Br^- în concentraţie $5 \cdot 10^{-1}$—$5 \cdot 10^{-3}$ m i se adaugă 1 g NH_4NO_3 pentru 10 ml şi 0,5 ml indicator (soluţie 0,1% în acid acetic) şi se titrează apoi cu o soluţie de $Hg_2(NO_3)_2$. De la început suspensia de Hg_2X_2 se colorează în verzui. Aproape de sfîrşitul titrării culoarea trece în albastru-cenuşiu, iar la punctul de echivalenţă, în violet.

b. Determinarea cationilor

1. **Determinarea argintului cu o soluţie de bromură de potasiu în prezenţa indicatorului de adsorbţie.** Soluţia azotică (0,1 n) de azotat de argint se titrează cu o soluţie de KBr în prezenţa rhodaminei 6G [35] ca indicator de adsorbţie (3—5 picături dintr-o soluţie apoasă 0,1%). La sfîrşitul titrării precipitatul de AgBr va trece la roşu-violet.

2. **Determinarea argintului cu o soluţie de tiocianat.** Tiocianaţii de amoniu şi de potasiu, fiind săruri higroscopice, nu se pot folosi ca substanţe etalon pentru prepararea soluţiilor cu titru cunoscut. De aceea, se prepară soluţii de normalitate aproximativă. Titrul soluţiei de tiocianat se stabileşte cu ajutorul unei soluţii titrate de $AgNO_3$, aşa cum se va descrie mai jos.

Soluţia azotică ($pH = 1$) de Ag^+ se titrează cu tiocianat în prezenţă de alaun feric drept indicator:

$$AgNO_3 + KSCN = AgSCN + KNO_3.$$

Excesul de tiocianat va trece în prezenţa ionilor Fe^{3+} în tiocianat feric de culoare roşie şi astfel se sesizează sfîrşitul titrării. Ionii Hg^{2+}, Pd^{2+},

Scanned with OKEN Scanner

Pb^{2+} şi Cu^{2+} împiedică titrarea, deoarece formează cu tiocianatul combinaţii fie puţin disociate (Hg^{2+}), fie greu solubile.

Prezenţa reducătorilor împiedică de asemenea titrarea, deoarece Ag^+ poate trece la Ag, iar Fe^{3+} la Fe^{2+}. Oxidanţii care pot oxida SCN^- împiedică de asemenea titrarea.

Deoarece ionii de Ag^+ sînt puternic adsorbiţi la suprafaţa precipitatului de AgSCN, sfîrşitul titrării se va sesiza înaintea punctului de echivalenţă (cu 0,7%—1%), respectiv consumul de SCN^- va fi mai mic decît cel corespunzător reacţiei de precipitare. Dacă în timpul titrării se agită puternic mai ales spre sfîrşit, atunci eroarea va fi evident mai mică.

Excesul de tiocianat formează cu ionul feric complexul colorat în roşu $FeSCN^{2+}$ după reacţia:

$$Fe^{3+} + SCN^- \rightleftharpoons FeSCN^{2+}.$$

Pentru concentraţii mici de SCN^- nu se formează complecşii superiori $Fe(SCN)_2^+$, $Fe(SCN)_3$, $[Fe(SCN)_4]^-$ etc., deoarece dintre toţi aceşti complecşi, complexul $FeSCN^{2+}$ este cel mai stabil şi, în consecinţă, ceilalţi complecşi sînt descompuşi de ionii Fe^{3+}, de exemplu, după reacţia:

$$Fe(SCN)_3 + Fe^{3+} = FeSCN^{2+} + Fe(SCN)_2^+$$

şi

$$Fe(SCN)_2^+ + Fe^{3+} = 2FeSCN^{2+}.$$

Pentru reacţia de disociere a ionului complex $FeSCN^{2+} \rightleftharpoons Fe^{3+} + SCN^-$, constanta de nestabilitate este:

$$K = \frac{[Fe^{3+}]\ [SCN^-]}{[FeSCN^{2+}]} = 5 \cdot 10^{-3}$$

Dacă se notează cu b concentraţia de ion feric la punctul de echivalenţă, cu $a = [FeSCN^{2+}]$ şi cu c concentraţia de SCN^- care se adaugă în exces după punctul de echivalenţă, rezultă că, după formarea complexului $FeSCN^{2+}$ $[Fe^{3+}]_{rămas} = b - a$ şi $[SCN^-] = c - a$, Înlocuind în expresia legii acţiunii maselor, se obţine:

$$K = \frac{(b-a)(c-a)}{a},$$

care, prin dezvoltare, duce la o ecuaţie de gradul II, de forma:

$$a^2 - (c + b + K) \cdot a + bc = 0$$

de unde:

$$a = \frac{c+b+K}{2} \pm \sqrt{\frac{(c+b+K)^2}{4} - bc}.$$

Dacă la punctul de echivalenţă $[Fe^{3+}] = b = 10^{-2}$ şi dacă iniţial o soluţie $10^{-1}n$ de $AgNO_3$ se titrează cu o soluţie $10^{-1}n$ de SCN^-, pentru un exces

de 0,1% SCN^-, $[SCN^-] = 5 \cdot 10^{-5} = c$ şi $c + b + K = 5 \cdot 10^{-5} + 10^{-2} + 5 \cdot 10^{-3} = 15{,}05 \cdot 10^{-3}$, deci:

$$a = [FeSCN^{2+}] = \frac{15{,}05 \cdot 10^{-3}}{2} \pm \sqrt{\frac{(15{,}05 \cdot 10^{-3})^2}{4} - 5 \cdot 10^{-7}}.$$

Deoarece valoarea radicalului este $7{,}49 \cdot 10^{-3}$, dacă s-ar lua semnul +, valoarea pentru a ar fi $7{,}53 \cdot 10^{-3} + 7{,}49 \cdot 10^{-3} = 1{,}502 \cdot 10^{-2}$, adică mai mare decît $[SCN^-]$ adăugat, deci o soluţie fără sens fizic, astfel încît se va lua radicalul cu semnul minus şi deci:

$$a = [FeSCN^{2+}] = 7{,}53 \cdot 10^{-3} - 7{,}49 \cdot 10^{-3} = 4 \cdot 10^{-5}.$$

Aşadar, în aceste condiţii, adică dacă $[Fe^{3+}] = 10^{-2}$ şi $[SCN^-]_{exces} = 5 \cdot 10^{-5}$ (0,1% exces), numai 80% din excesul de SCN^- trece în combinaţie cu Fe^{3+}. Concentraţia de SCN^- care rămîne va fi:

$$5 \cdot 10^{-5} - 4 \cdot 10^{-5} = 10^{-5} = [SCN^-]_{rămas}.$$

Pentru un exces de 1% SCN^-, $[SCN^-] = 4{,}98 \cdot 10^{-4} = c$ şi $a = [FeSCN^{2+}] = 3{,}3 \cdot 10^{-4}$, adică numai 66% din excesul de SCN^- trece în combinaţie cu Fe^{3+}. Concentraţia SCN^- care rămîne va fi:

$$4{,}98 \cdot 10^{-4} - 3{,}3 \cdot 10^{-4} = 1{,}68 \cdot 10^{-4} = [SCN^-]_{rămas}.$$

Experimental s-a stabilit, că adăugîndu-se 1—2 ml soluţie indicator, se obţine o culoare slab-portocalie, cu 0,01 ml soluţie $10^{-1}n$ tiocianat la 100 ml, adică cu un exces de 0,1% SCN^-. Deoarece indicatorul (alaunul feric) în soluţie saturată la rece conţine 40 g la 100 ml, un adaos de 1,2 ml indicator la 100 ml soluţie echivalează cu o soluţie $10^{-2}m$ Fe^{3+}, adică în aceste condiţii 80% din SCN^- adăugat în exces este trecut în $FeSCN^{2+}$.

În concluzie, soluţia de Ag^+ se acidulează cu HNO_3 pînă la 0,3—0,5 n, se adaugă 1—2 ml soluţie saturată de alaun feric sau 1,5—2,5 ml soluţie saturată pînă la apariţia unei coloraţii roz-slab.

Soluţia de Ag^+ se acidulează cu HNO_3 incolor ($d = 1{,}2$) deoarece acidul azotic mai concetrat poate conţine oxizi de azot care la diluare dau naştere la HNO_2 ($2NO_2 + H_2O \rightleftharpoons HNO_3 + HNO_2$), care este un oxidant pentru SCN^- şi astfel provoacă erori de titrare.

Soluţia va fi oricum cu $pH < 2{,}0$ deoarece la $pH > 2{,}0$ ionul Fe^{3+} începe să precipite ca $Fe(OH)_3$. Dacă pentru 100 ml soluţie se adaugă 5 ml HNO_3, $d = 1{,}2$, aciditatea va fi 0,3 n, adică tocmai aceea necesară unei bune titrări. Acidul HSCN este un acid destul de tare, astfel încît nu are loc deplasarea anionului SCN^- din compusul colorat $FeSCN^{2+}$.

Pentru sensibilizarea reacţiei dintre Fe^{3+} şi excesul de SCN^- în scopul de a sesiza mai uşor sfîrşitul titrării, se adaugă în soluţie acetonă sau alcool etilic, cînd o dată cu scăderea constantei dielectrice a dizolvantului, scade şi gradul de disociere al complexului $FeSCN^{2+}$ şi astfel practic tot excesul de SCN^- este trecut în combinaţia roşie de $FeSCN^{2+}$.

Scanned with OKEN Scanner

În acelaşi scop se poate adăuga în soluţie eter care va extrage compusul $Fe(SCN)_3$, de asemenea roşu, şi astfel se va concentra într-un volum redus de dizolvant (eter), cea mai mare parte a compusului roşu repartizat înainte într-un volum mult mai mare de apă. După adaosul de eter se titrează, agitîndu-se, pînă cînd stratul de eter de deasupra soluţiei apoase rămîne colorat în roz.

3. **Determinarea argintului în prezenţa indicatorilor de redox-adsorbţie.** *Principiul metodei.* Soluţia de Ag^+ se titrează cu Br^- [65] I^- [65] sau SCN^- [19, 20] în prezenţa Cu^{2+} şi benzidinei, toluidinei, *o*-dianisidinei sau derivaţilor acestora. Excesul de Br^-, I^- sau SCN^- dau naştere unei combinaţii colorate (albastre etc.), care se adsoarbe la suprafaţa precipitatului de AgBr, AgI sau AgSCN.

Celelalte consideraţii în legătură cu aceşti indicatori au fost expuse la p. 476.

Modul de lucru. În soluţia neutră sau slab acidă ($pH = 4—5$) de $AgNO_3$, în concentraţie 0,1 *n*, se adaugă: 1 ml HNO_3 *n*, 0,5 ml soluţie 1% de $Cu(NO_3)_2$ şi cîteva picături soluţie alcoolică de *o*-dianisidină (1 g indicator în 100 ml alcool de 95% cu 1 ml acid acetic glacial).

Se diluează apoi cu apă la 40 ml şi se titrează cu o soluţie de KSCN 10^{-1} *n*, pînă cînd culoarea precipitatului trece în albastru.

Pentru soluţii mai diluate de Ag^+, de exemplu $10^{-2}n$, la punctul de echivalenţă precipitatul se va colora în roz.

Pentru titrarea soluţiilor şi mai diluate de Ag^+, pînă la 10^{-3} *n*, se adaugă 2 ml soluţie 2% de $Cu(NO_3)_2$ şi două picături dintr-o soluţie de acid citric, precum şi baza organică, după care se titrează cu o soluţie 10^{-2} *n* de KSCN, pînă cînd precipitatul se va colora în albastru-deschis.

În locul soluţiei de KSCN se poate folosi o soluţie de KBr sau KI. În acest caz, culoarea precipitatului trece de la violet la verde-albastru.

Titrarea cu KSCN se poate efectua şi în prezenţă de *o*-toluidină sau benzidină. În acest scop, soluţia neutră sau în prealabil neutralizată cu acetat de sodiu pînă la $pH = 7,5$ se acidulează cu acid acetic glacial (5 ml pentru o soluţie 10^{-1} *n* de $AgNO_3$, 1 ml pentru 10^{-2} *n* şi 0,5 ml pentru 10^{-3} *n*). Se adaugă apoi 0,5 ml soluţie 5% de $Cu(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ în apă, precum şi 6 picături, din soluţia de indicator (1 g *o*-toluidină sau benzidină în 100 ml alcool de 95% şi 1 ml acid acetic glacial). Se titrează în continuare cu o soluţie de KSCN plnă cînd precipitatul de AgSCN se colorează în albastru. Eroarea de lucru este de $\pm 0,5\%$.

4. **Determinarea iodoformului** [66] se bazează pe reacţia cu azotatul de argint:

$$CHI_3 + 3Ag^+ + H_2O = 3AgI + 3H^+ + CO.$$

În acest scop, o cantitate de aproximativ 0,25 g substanţă se dizolvă într-un flacon de titrare în 40 ml alcool de 95%, apoi se adaugă un exces dintr-o soluţie de $AgNO_3$ 10^{-1} *n* şi 10 ml HNO_3 conc. Se agită puternic 5 min. apoi

se lasă 2 ore, agitînd din timp în timp, după care se titrează cu o soluţie de SCN^- în prezenţă de alaun feric.

1 ml $AgNO_3$ $10^{-1}n$ corespunde la 13,124 mg iodoform.

5. Determinarea zincului cu ferocianură în prezenţa unui indicator redox. *Principiul metodei* a fost expus la p. 466.

Modul de lucru. Soluţia de sare de zinc se acidulează cu H_2SO_4 pînă la o concentraţie de 1 *n* în acid şi se adaugă apoi 5—10 g $(NH_4)_2SO_4$ pentru 100 ml soluţie. Se titrează cu o soluţie $2{,}5 \cdot 10^{-2}m$ de $K_4[Fe(CN)_6]$ care conţine 150 mg $K_3[Fe(CN)_6]$ la litru, în prezenţa difenilaminei sau difenilbenzidinei ca indicator (2—3 picături dintr-o soluţie 1% în acid sulfuric concentrat). O dată cu adaosul soluţiei de ferocianură şi fericianură, potenţialul redox al soluţiei scade şi de aceea către sfîrşitul titrării, soluţia albastră devine galben-verzui, apoi revine culoarea albastră-violetă.

Se titrează în continuare cu atenţie pînă cînd soluţia, o dată decolorată, nu se mai colorează în albastru după 20—30 s. Metoda dă rezultate exacte (eroarea $\pm$ 0,3%) şi se poate folosi pentru titrarea soluţiilor diluate de Zn^{2+}, pînă la $5 \cdot 10^{-3}m$, cînd se foloseşte de asemenea o soluţie de ferocianură de potasiu diluată în mod corespunzător, deci pînă la $2{,}5 \cdot 10^{-3}$ *m*.[7].

Ca indicator redox în această titrare se poate folosi şi 3,3′-dietilbenzidina, difenilbenzidina (soluţie 0,1% respectiv 0,1 g în 20 ml H_2SO_4 conc., diluat apoi cu apă pînă la 100 ml) care virează din albastru în incolor, *o*-dianisidina (0,1 g în 0,5 ml H_2SO_4 şi apoi diluat cu apă pînă la 100 ml) — care virează din roşu-brun în albastru-verzui deschis şi naftidina, care virează din roşu în incolor.

La titrarea în prezenţa *o*-dianisidinei în soluţia sării de zinc se adaugă şi 10 g NH_4Cl.

6. Determinarea bismutului în prezenţă de indicator redox [67]. *Principiul metodei* a fost expus la p. 466. Se titrează, aşadar, cu o soluţie de $K_4[Fe(CN)_6]$ în prezenţă de albastru-variamin. Precipitatul format este de compoziţie $4Bi_4[Fe(CN)_6]_3 \cdot 3K_4[Fe(CN)_6]$ şi are deci loc următoarea reacţie:

$$16BiX_3 + 15K_4[Fe(CN)_6] = 4Bi_4[Fe(CN)_6]_3 \cdot 3K_4[Fe(CN)_6] + 48KX.$$

Modul de lucru. Soluţia de Bi^{3+} se tratează cu NaOH pînă la apariţia unei tulbureli persistente. Se adaugă apoi 1,5—2,0 ml acid acetic 98%, 1 picătură soluţie 1% de $K_3[Fe(CN)_6]$ şi 3 picături soluţie 1% de albastru-variamin. Se titrează apoi cu soluţie $10^{-1}m$ de $K_4[Fe(CN)_6]$ pînă la schimbarea culorii de la violet la galben-verzui. Înainte de punctul de echivalenţă, soluţia de ferocianură se adaugă în picături şi se aşteaptă depunerea precipitatului. Na^+, K^+, NH^+, SO_4^{2-} şi NO_3^- nu deranjează determinarea.

7. Determinarea plumbului cu ferocianură în prezenţă de indicator redox [55]. *Principiul metodei* este identic cu acela al determinării zincului şi bismutului şi a fost expus la p. 466.

Scanned with OKEN Scanner

Modul de lucru. Soluţia de Pb^{2+} se aduce la $pH = 4,6$ prin adaos de 10 ml soluţie tampon $CH_3—COOH + CH_3—COONa$ (5,7 ml acid acetic glacial + 13,6g acetat de sodiu la 1 000 ml apă). Se adaugă 1 picătură soluţie 10^{-1} *m* de $K_3[Fe(CN)_6]$ şi 2 picături indicator albastru-variamin (soluţie 1% în acid acetic). Se încălzeşte la 60°C şi se titrează cu o soluţie $10^{-1}—5 \cdot 10^{-2}$ *m* de $K_4[Fe(CN)_6]$ pînă la trecerea culorii de la violet la galben-deschis.

Pentru calculul cantităţii de plumb se consideră reacţia:

$$2PbX_2 + K_4[Fe(CN)_6] = Pb_2[Fe(CN)_6] + 4KX$$

8. Determinarea bariului cu sulfat alcalin în prezenţa rodizonatului de sodiu [68]. *Principiul metodei.* Soluţia care conţine sare de bariu se titrează cu o soluţie de sulfat alcalin în prezenţa rodizonatului de sodiu ca indicator pentru Ba^{2+}. La punctul de echivalenţă, culoarea soluţiei se schimbă datorită precipitării ionilor de Ba^{2+} ca $BaSO_4$.

Modul de lucru. În soluţia apoasă de sare de bariu se adaugă cinci picături dintr-o soluţie apoasă proaspăt preparată 0,25% de rodizonat de sodiu şi 1—2 ml alcool. Se titrează apoi cu o soluţie slab acidă de sulfat alcalin sau sulfat de amoniu pînă cînd culoarea soluţiei virează din roşu (rodizonatul de bariu) în galben, dacă soluţia sulfatului este neutră, sau din roşu în incolor, dacă soluţia sulfatului este acidă.

Soluţia titrată de sulfat de potasiu se poate obţine prin cîntărirea unei anumite cantităţi de K_2SO_4 (standard primar), care se dizolvă într-un balon cotat şi se aduce cu apă la semn. Pentru a-l obţine pur, sulfatul de potasiu se recristalizează de 2—3 ori din apă; cristalele separate prin filtrare se spală o dată cu apă şi se usucă apoi la 110°C.

E. VOLUMETRIA PRIN PRECIPITARE HIDROLITICĂ

Precipitarea hidrolitică are loc între un cation şi sarea alcalină a unui acid slab (NaA) sau între un anion, respectiv sarea alcalină a unui anion al unui acid slab, şi sarea unei baze slabe cu un acid tare (HCl, HNO_3 etc.).

În prima categorie intră numeroasele reacţii de precipitare ale cationilor grei cu fosfaţii, oxalaţii, carbonaţii, cromaţii, sulfurile alcaline etc.

În categoria a doua intră, de asemenea, numeroasele reacţii inverse, adică precipitarea fosfaţilor, carbonaţilor, oxalaţilor, cromaţilor, sulfurilor alcaline etc. cu sărurile solubile ale metalelor grele.

Este de semnalat că în scopuri titrimetrice aceste recţii sînt puţin folosite. Totuşi, fiindcă pot sta la baza unor metode titrimetrice, în cele ce urmează se vor prezenta consideraţiile teoretice necesare înţelegerii şi întrebuinţării acestor metode. Ulterior se vor descrie unele dintre metodele titrimetrice bazate pe aceste reacţii.

Scanned with OKEN Scanner

a. Curba de titrare prin precipitare hidrolitică

Pentru calculul elementelor curbei de titrare prin precipitare hidrolitică, s-ar putea calcula concentrația cationului sau a anionului în diferitele stadii ale titrării, dar mai util este calculul concentrației ionilor de hidrogen, respectiv a pH-ului, deoarece la punctul de echivalență va avea loc o variație bruscă a acestuia, datorită faptului că soluția reactivului cu care se titrează are din cauza hidrolizei o reacție alcalină sau acidă.

În cazul titrării cationilor cu sărurile alcaline ale acizilor slabi, pH-ul va crește o dată cu adaosul soluției cu care se titrează, iar în cazul titrării anionilor, respectiv a sărurilor alcaline ale anionilor acizilor slabi, pH-ul va scădea o dată cu adaosul soluției cu care se titrează.

Titrarea unui cation cu o sare alcalină a unui acid slab. Pentru calculul curbei de titrare în acest caz, se ia de exemplu, precipitarea ionului de Ba^{2+} cu o soluție de K_2CrO_4. În acest scop soluția de $BaCl_2$ sau $Ba(NO_3)_2$ se aduce în prealabil la un pH aproape neutru. Se presupune că pH-ul soluției de $BaCl_2$ este inițial 4, deci $[H^+]_i = 10^{-4}$. De la primul adaos de K_2CrO_4 se formează $BaCrO_4$ după reacția:

$$BaCl_2 + K_2CrO_4 = BaCrO_4 + 2KCl$$

După formarea cromatului de bariu se stabilește următorul echilibru: $(BaCrO_4)_s \rightleftharpoons (BaCrO_4)_l = Ba^{2+} + CrO_4^{2-}$, iar între ionii de CrO_4^{2-} și ionii de H^+ se va stabili următotul echilibru: $CrO_4^{2-} + H^+ \rightleftharpoons HCrO_4^-$. Pentru reacția de disociație reversibilă a acidului cromic pentru treapta a doua:

$$K_2 = \frac{[CrO_4^{2-}] \cdot [H^+]}{[HCrO_4^-]} = 3{,}2 \cdot 10^{-7}.$$

Deci:

$$\frac{[HCrO_4^-]}{[CrO_4^{2-}][H^+]} = \frac{1}{K_2} = \frac{1}{3{,}2 \cdot 10^{-7}}.$$

Dacă se notează cu x concentrația de ioni de H^+ care dispare datorită formării anionului $[HCrO_4^-]$, atunci și $[HCrO_4^-] = x$. $[CrO_4^{2-}]$ va fi dată de produsul de solubilitate al cromatului de bariu, deși datorită reacției care are drept consecință scăderea concentrației acestor ioni (legarea lor cu ionii H^+], concentrația lor va rămîne constantă, pînă la urmă la un anumit pH, datorită deplasării spre dreapta a echilibrului de solubilizare a cromatului de bariu.

Aplicînd legea acțiunii maselor reacției reversibile:

$$CrO_4^{2-} + H^+ \rightleftharpoons HCrO_4^-$$

se va obține:

$$\frac{x}{[CrO_4^{2-}][10^{-4} - x]} = \frac{1}{K_2},$$

Scanned with OKEN Scanner

de unde:

$$x = \frac{10^{-4}[CrO_4^{2-}]}{K_2 + [CrO^{2-}]}.$$

Pentru $[CrO_4^{2-}]$ se pleacă de la:

$$S = [CrO_4^{2-}] \cdot [Ba^{2+}] = 2 \cdot 10^{-10}$$

și deci:

$$[CrO_4^{2-}] = \frac{S_{BaCrO_4}}{[Ba^{2+}]},$$

astfel încît

$$x = \frac{10^{-4} \cdot \frac{S_{BaCrO_4}}{[Ba^{2+}]}}{K_2 + \frac{S_{BaCrO_4}}{[Ba^{2+}]}}.$$

Înlocuind pe K_2 cu valoarea sa, deci cu $3{,}2 \cdot 10^{-7}$ și $[CrO_4^{2-}]$ cu valoarea sa calculată pentru diferite momente ale titrării pînă la punctul de echivalență inclusiv, se determină x, respectiv $[H^+]$ în soluție și apoi valoarea pH-ului. $p\text{H} = -\lg([H^+] - x)$.

Dacă soluția de $BaCl_2$ este de concentrație $10^{-1}m$ și se titrează cu o soluție 10^{-1} m de K_2CrO_4, pentru un adaos de 10% reactiv,

$$[Ba^{2+}] = 8{,}18 \cdot 10^{-2},$$

astfel încît:

$$[CrO_4^{2-}] = \frac{2 \cdot 10^{-10}}{8{,}18 \cdot 10^{-2}} = 2{,}45 \cdot 10^{-9},$$

și:

$$x = \frac{2{,}45 \cdot 10^{-9} \cdot 10^{-4}}{3{,}2 \cdot 10^{-7} + 2{,}45 \cdot 10^{-9}} = \frac{2{,}45 \cdot 10^{-13}}{3{,}225 \cdot 10^{-7}} = 7{,}60 \cdot 10^{-7}.$$

Deci:

$$[H^+] = 10^{-4} - 7{,}60 \cdot 10^{-7} = 9{,}924 \cdot 10^{-5} \text{ și } p\text{H} = 4{,}003.$$

În tabela 105 sînt date valorile pH pentru diferite momente ale titrării $BaCl_2$ cu K_2CrO_4.

Foarte aproape de punctul de echivalență $[Ba^{2+}]_{BaCrO_4}$, ajunge de același ordin de mărime cu $[Ba^{2+}]_{netitrat}$ și nu se mai poate lua:

$$[CrO_4^{2-}] = \frac{S_{BaCrO_4}}{[Ba^{2+}]_{netitrat}}.$$

Scanned with OKEN Scanner

Va trebui să se considere următoarea relaţie:

$$[Ba^{2+}]_{total} = [Ba^{2+}]_{netitrat} + [Ba^{2+}]_{BaCrO_4} = b + y$$

şi deoarece $[CrO_4^{2-}] = [Ba^{2+}]_{BaCrO_4} = y$, pentru produsul de solubilitate, în acest caz este valabilă expresia:

$$S_{BaCrO_4} = y(y + b),$$

respectiv:

$$y^2 + by - S_{BaCrO_4} = 0,$$

de unde:

$$y = -\frac{b}{2} + \sqrt{\frac{b^2}{4} + S_{BaCrO_4}} = [Ba^{2+}]_{BaCrO_4} = [CrO_4^{2-}]$$

şi de aceea:

$$x = \frac{10^{-4} \cdot \dfrac{S_{BaCrO_4}}{b + y}}{K_2 + \dfrac{S_{BaCrO_4}}{b + y}}.$$

Concentraţia în ioni de H^+ scade în soluţie ca urmare a reacţiei: $CrO_4^{2-} + H^+ = HCrO_4^-$, o dată cu o creştere a concentraţiei ionilor Ba^{2+}. Foarte aproape de punctul de echivalenţă, va trebui deci ca la $[Ba^{2+}]_{netitrat}$ să se adauge nu numai $[Ba^{2+}]_{BaCrO_4}$, ci şi $[Ba^{2+}]_{HCrO_4^-} = [HCrO_4^-] = x$, deci: $[Ba^{2+}]_{total} = [Ba^{2+}]_{netitrat} + [Ba^{2+}]_{BaCrO_4} + [Ba^{2+}]_{HCrO_4^-} = [Ba^{2+}]_{netitrat} + y + x = b'$.

Pentru 99% reactiv,

$$[Ba^{2+}]_{netitrat} = 5{,}02 \cdot 10^{-4} = b,$$

iar $y = -\dfrac{5.02 \cdot 10^{-4}}{2} + \sqrt{\dfrac{(5{,}02 \cdot 10^{-4})^2}{4} + 2 \cdot 10^{-10}} = 4 \cdot 10^{-7} = [Ba^{2+}]_{BaCrO_4} = [CrO_4^{2-}]$, încît $[Ba^{2+}]_{total} = 5{,}02 \cdot 10^{-4} + 4 \cdot 10^{-7} = 5{,}024 \cdot 10^{-4}$ şi

$$x = \frac{10^{-4} \cdot \dfrac{2 \cdot 10^{-10}}{5{,}024 \cdot 10^{-4}}}{3{,}2 \cdot 10^{-7} + \dfrac{2 \cdot 10^{-10}}{5{,}024 \cdot 10^{-4}}} = 5{,}54 \cdot 10^{-5},$$

deci

$$[Ba^{2+}]_{total} = 5{,}02 \cdot 10^{-4} + 4 \cdot 10^{-7} + 5{,}54 \cdot 10^{-5} = 5{,}58 \cdot 10^{-4} = b'.$$

Cu ajutorul $[Ba^{2+}]_{total}$ astfel calculat, se recalculează $[Ba^{2+}]_{BaCrO_4} = [CrO_4^{2-}]_{BaCrO_4} = y'$, considerînd:

$$S_{BaCrO_4} = y' \ (b' + y'),$$

încît

$$y' = -\frac{b'}{2} + \sqrt{\frac{b'^2}{4} + S_{BaCrO_4}} = -\frac{5{,}58 \cdot 10^{-10}}{2} + \sqrt{\frac{(5{,}58 \cdot 10^{-10})^2}{4} + 2 \cdot 10^{-10}} = 3{,}6 \cdot 10^{-7}.$$

Așadar $b' + y' = 5{,}58 \cdot 10^{-4} + 3{,}6 \cdot 10^{-7} = 5{,}5836 \cdot 10^{-4}$.
Cu ajutorul valorilor b' și y' se recalculează x':

$$x' = \frac{10^{-4} \cdot \frac{S_{BaCrO_4}}{b' + y'}}{K_2 + \frac{S_{BaCrO_4}}{b' + y'}} = \frac{10^{-4} \cdot \frac{2 \cdot 10^{-10}}{5{,}5826 \cdot 10^{-4}}}{3{,}2 \cdot 10^{-7} + \frac{2 \cdot 10^{-10}}{5{,}5836 \cdot 10^{-4}}} = 5{,}28 \cdot 10^{-5},$$

iar $[H^+]_{rămas} = 10^{-4} - 5{,}28 \cdot 10^{-5} = 4{,}72 \cdot 10^{-5}$ și $pH = 4{,}33$.
Pentru 99,9% K_2CrO_4 $10^{-1}m$ adăugat,

$$[Ba^{2+}]_{netitrat} = 5 \cdot 10^{-5},\ y = 3{,}72 \cdot 10^{-6},\ x = 9{,}21 \cdot 10^{-5},$$

deci:

$$[Ba^{2+}]_{total} = 5 \cdot 10^{-5} + 3{,}72 \cdot 10^{-6} + 9{,}21 \cdot 10^{-5} = 1{,}46 \cdot 10^{-4} = b'.$$

După încă o aproximație,

$$y' = 1{,}3 \cdot 10^{-6},\ x' = 8{,}02 \cdot 10^{-5} \text{ și } [H^+]_{rămas} = 10^{-4} - 8{,}02 \cdot 10^{-5} = 2 \cdot 10^{-5};\ pH = 4{,}70.$$

Pentru 100% K_2CrO_4 adăugat,

$$[Ba^{2+}] = [CrO_4^{2-}] = y = \sqrt{S_{BaCrO_4}} = \sqrt{2 \cdot 10^{-10}} = 1{,}44 \cdot 10^{-5},$$

încît

$$x = \frac{10^{-4} \cdot 1{,}44 \cdot 10^{-5}}{3{,}2 \cdot 10^{-7} + 1{,}44 \cdot 10^{-5}} = 9{,}78 \cdot 10^{-5}$$

și

$$[Ba^{2+}]_{total} = y + x = 1{,}44 \cdot 10^{-5} + 9{,}78 \cdot 10^{-5} = 1{,}12 \cdot 10^{-4} = b'.$$

În continuare se obține $y' = 1{,}76 \cdot 10^{-6}$ și $x' = 8{,}46 \cdot 10^{-5}$ și $[H^+]_{rămas} = 10^{-4} - 8{,}46 \cdot 10^{-5} = 1{,}54 \cdot 10^{-5}$, iar $pH = 4{,}81$.

Scanned with OKEN Scanner

După punctul de echivalenţă ionii $HCrO_4^-$ şi excesul de K_2CrO_4 formează o soluţie tampon pentru care:

$$[H^+] = K_2 \cdot \frac{[HCrO_4^-]}{[K_2CrO_4]}.$$

Imediat după punctul de echivalenţă, concentraţia de ioni CrO_4^{2-} este de aceleaşi ordin de mărime cu $[CrO_4^{2-}]_{BaCrO_4}$, încît va trebui să luăm:

$$[CrO_4^{2-}]_{total} = [CrO_4^{2-}]_{exces} + [CrO_4^{2-}]_{BaCrO_4} = a + z,$$

deci $S_{BaCrO_4} = (a + z)z$, respectiv $z^2 + az - S_{BaCrO_4} = 0$, de unde

$$z = -\frac{a}{2} + \sqrt{\frac{a^2}{4} + S_{BaCrO_4}}.$$

Pentru 1% exces de K_2CrO_4, $a = 4{,}98 \cdot 10^{-4}$, iar $z = 5 \cdot 10^{-7}$.

Concentraţia în ioni $HCrO_4^-$ se poate calcula din valoarea sa la punctul de echivalenţă:

$$[HCrO_4^-]_{(100+e)\%} = \frac{V_{100\%}}{V_{(100+e)\%}} \cdot x'_{100\%},$$

încît pentru 1% exces de reactiv se obţine:

$$[HCrO_4^-] = \frac{2\,000}{2\,010} \cdot 8{,}46 \cdot 10^{-5} = 8{,}42 \cdot 10^{-5}.$$

Aşadar

$$[H^+] = 3{,}2 \cdot 10^{-7} \frac{8{,}42 \cdot 10^{-5}}{4{,}98 \cdot 10^{-4} + 5 \cdot 10^{-7}} = 5{,}41 \cdot 10^{-8} \text{ şi } pH = 7{,}27.$$

Mai departe, după punctul de echivalenţă, deoarece $[CrO_4^{2-}]_{BaCrO_4} \ll [CrO_4^{2-}]_{exces}$, concentraţia în ioni de hidrogen va fi:

$$[H^+] = K_2 \frac{[HCrO_4^-]}{[CrO_4^{2-}]_{exces}}.$$

Celelalte valori de pH după punctul de echivalenţă sînt trecute în tabela 105.

În figura 66 este reprezentată curba de titrare corespunzătoare acestei titrări, iar în tabela 105 sînt arătate datele acestei titrări.

În concluzie, titrarea prin precipitarea hidrolitică a cationilor este însoţită de o variaţie bruscă a pH-ului la punctul de echivalenţă şi cu cît aceasta va fi mai mare, cu atît titrarea va fi mai exactă şi mai precisă.

Din expresia pentru calculul concentraţiei ionilor de H^+ consumaţi în reacţia $A^{n-} + H^+ \rightleftharpoons AH^{(n-1)-}$,

$$K = \frac{[HA^{(n-1)-}]}{[A^{n-}][H^+]} = \frac{1}{K_n},$$

(K_n corespunde la a n-a treaptă de disociaţie a acidului). Pentru:

$$x = \frac{10^{-4} \cdot [CrO_4^{2-}]}{K_2 + [CrO_4^{2-}]},$$

se vede că cu cît K_n este mai mic, respectiv cu cît produsul de solubilitate este mai mic, cu atît variaţia pH-ului în jurul punctului de echivalenţă va fi mai mare.

Valoarea ultimei constante de disociaţie K_n are importanţă nu numai pentru valorile pH-ului pînă la punctul de echivalenţă, dar şi după, deoarece, cu cît este mai mic K_n, cu atît sarea sa alcalină Na_nA va fi mai hidrolizată şi variaţia pH-ului, imediat după punctul de echivalenţă, va fi mai mare.

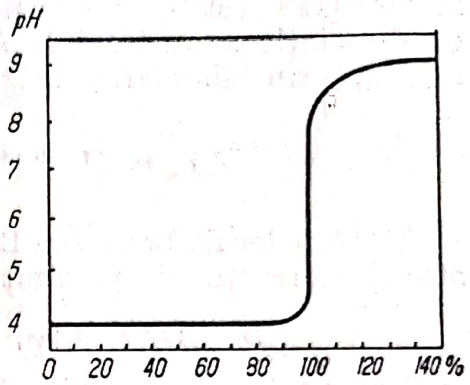


Fig. 66 Curba de titrare a $BaCl_2$ cu K_2CrO_4.

Tabela 105

Valorile pH la titrarea $BaCl_2$ cu K_2CrO_4

% reactiv adăugat	$[Ba^{2+}]$	pH	% reactiv adăugat	$[Ba^{2+}]$	pH
0	10^{-1}	4,00	99,9	$1,46 \cdot 10^{-4}$	4,70
10	$8,13 \cdot 10^{-2}$	4,003	100	$1,12 \cdot 10^{-4}$	4,81
20	$6,67 \cdot 10^{-2}$	4,004	100,1	$4,00 \cdot 10^{-6}$	6,30
50	$3,33 \cdot 10^{-2}$	4,01	101	$4,05 \cdot 10^{-7}$	7,27
80	$1,11 \cdot 10^{-2}$	4,02	110	$4,20 \cdot 10^{-8}$	8,28
90	$5,26 \cdot 10^{-3}$	4,05	150	$1,00 \cdot 10^{-8}$	8,97
99	$5,58 \cdot 10^{-4}$	4,33			

Pentru formarea precipitatelor de forma MA, (MCO_3, MC_2O_4, $MCrO_4$, MS),

$$x = \frac{[H^+] \cdot [A^{2-}]}{K_2 + [A^{2-}]}, \qquad \text{(IV.37)}$$

în care $[H^+]$ este concentraţia iniţială în ioni de H^+, iar:

$$[A^{2-}] = \frac{S_{MA}}{[M^{2+}]}.$$

În cazul titrării unui cation B^{m+} cu un anion A^{n-},

$$x = \frac{[H^+] \cdot [A^{n-}]}{K_n + [A^{n-}]}, \qquad \text{(IV.37')}$$

în care $[H^+]$ este concentraţia iniţială în ioni H^+, K_n este ultima constantă de disociaţie a acidului H_nA, iar $[A^{n-}]$ este concentraţia anionului care rezultă prin disocierea porţiunii dizolvate a precipitatului B_nA_m, deci:

$$S_{B_nA_m} = [B^{m+}]^n \cdot [A^{n-}]^m \text{ şi } [A^{n-}] = \sqrt[m]{\frac{S_{B_nA_m}}{[B^{m+}]^n}}.$$

Dacă, în loc de $BaCl_2$ sau $Ba(NO_3)_2$, s-ar fi titrat o soluţie de $Ba(CH_3COO)_2$, atunci în reacţia de precipitare:

$$Ba(CH_3COO)_2 + K_2CO_4 = BaCrO_4 + 2CH_3COOK$$

ar fi rezultat o sare cu hidroliză alcalină, ceea ce ar fi complicat nu numai calculul pH-ului dar ar fi adus şi o variaţie mai mică a pH-ului în jurul punctului de echivalenţă. Într-adevăr, deoarece în acest caz, din reacţia de precipitare apare o sare cu hidroliză alcalină, pH-ul ar fi crescut extrem de puţin pînă la punctul de echivalenţă, deoarece hidroliza acetatului alcalin este numai cu foarte puţin mai puternică decît hidroliza acetatului alcalino-pămîntos, întrucît:

$$Ba(OH)_2 = BaOH^+ + OH^- \text{ şi } BaOH^+ \rightleftharpoons Ba^{2+} + OH^-$$

adică în treapta a doua, hidroxidul de bariu nu este o bază total disociată. După punctul de echivalenţă, excesul de K_2CrO_4, de asemenea cu hidroliză alcalină, nu ar fi adus practic nici o variaţie a pH-ului. În acest caz, numai cu ajutorul unui indicator de adsorbţie s-ar putea sesiza sfîrşitul titrării.

Dacă soluţia de $Ba(CH_3COO)_2$, slab alcalină din cauza hidrolizei, s-ar aduce la:

$$p\text{H} = 4{,}0, \quad [H^+] = 10^{-4},$$

atunci din reacţia:

$$Ba(CH_3COO)_2 + 2HCl = BaCl_2 + 2CH_3COOH$$

ar apărea acid acetic care, cu acetatul alcalin care rezultă din reacţia de precipitare, ar forma o soluţie tampon care s-ar opune creşterii pH-ului şi deci, şi în acest caz, în jurul punctului de echivalenţă, variaţia pH-ului ar fi extrem de redusă.

Reiese clar deci, că un alt factor care are o influenţă în cazul titrării prin precipitare hidrolitică este anionul cationului care se precipită. Cu cît acest anion corespunde unui acid mai tare, cu atît reacţiile de hidroliză, respectiv soluţiile tampon care pot lua naştere (în cazul aducerii soluţiei la un pH acid), vor fi slabe şi variaţia pH-ului în jurul punctului de echivalenţă va fi mai puternică, respectiv titrarea va fi mai precisă.

Pentru titrarea anionilor cu soluţiile cationilor cu care dau săruri greu solubile, consideraţiile de la titrarea inversă sînt valabile şi în acest caz. La o asemenea titrare, pH-ul va scădea o dată cu adaosul soluţiei cu care se titrează.

b. Indicatori folosiţi în volumeria prin precipitare hidrolitică

Indicatorii care se pot folosi în titrimetria prin precipitare hidrolitică pot face parte din următoarele categorii:

1. **Indicatori de pH (acido-bazici).** În cazul cînd condiţiile de titrare sînt bine alese, la punctul de echivalenţă poate avea loc o variaţie însemnată a pH-ului şi deci, în aceste cazuri indicatorii de pH sînt cît se poate de potriviţi pentru sesizarea sfîrşitului reacţiei. La partea descriptivă se vor arăta unii indicatori de pH folosiţi.

Din examinarea curbei de titrare prin precipitare hidrolitică, rezultă că $\Delta pH_{(100+e)\%} > \Delta pH_{(100-e)\%}$. Din această cauză, indicatorii de pH (acido-bazici), în titrarea prin precipitare hidrolitică, se aleg astfel încît de preferinţă să-şi schimbe culoarea între 100% şi $(100 + e)\%$ reactiv adăugat.

La titrarea sărurilor cu hidroliză alcalină cu soluţiile sărurilor metalelor grele cu acizi tari, $\Delta pH_{(100+e)\%} < \Delta pH_{(100-e)\%}$ şi indicatorul de pH se alege de preferinţă astfel încît să-şi schimbe culoarea între $(100 - e)\%$ şi 100% reactiv adăugat.

2. **Indicatori de adsorbţie.** Deoarece în aceste titrări apar precipitate este evident că indicatorii de absorbţie pot fi folosiţi şi aici. Astfel, fluoresceina şi dibromfluoresceina se folosesc pentru titrarea Pb^{2+} cu NaOH.

3 **Indicatori reactivi ai ionilor.** Indicatorul este reactiv pentru ionul cu care se titrează şi cu care poate forma fie un precipitat colorat, fie un compus solubil colorat. În primul caz, precipitatul dintre indicator şi ionul cu care se titrează trebuie să fie mai solubil decît precipitatul format între ionul care se titrează şi ionul cu care se titrează. Consideraţiile teoretice în jurul acestei probleme au fost de fapt expuse la indicatorii reactivi ai ionilor în titrimetria prin precipitare nehidrolitică.

Dintre reactivii care dau combinaţii colorate solubile cu ionul cu care se titrează, se poate da ca exemplu difenilcarbazona pentru titrarea carbonaţilor, oxalaţilor, fosfaţilor şi wolframaţilor alcalini cu $Pb(NO_3)_2$. La punctul de echivalenţă, cu ionii de Pb^{2+} în exces, acest reactiv formează o combinaţie solubilă colorată în albastru.

În cele ce urmează se vor descrie unele metode de titrare bazate pe reacţii de precipitare hidrolitică.

c. Determinări prin reacţii de precipitare hidrolitică

1. Determinarea bariului (plumbului) prin precipitare cu o soluţie de cromat alcalin [69]. *Principiul metodei*, a fost arătat la expunerea consideraţiilor teoretice relative la precipitarea hidrolitică. Are loc reacţia:

$$Ba^{2+} + CrO_4^{2-} = BaCrO_4$$

Modul de lucru. Soluţia sării de bariu (plumb) de concentraţie aproximativ 10^{-1} *m* se neutralizează în prezenţa roşului de metil (2—4 picături soluţie 0,1% în apă), pînă la roşu (pH = 4). Se titrează la rece cu o soluţie de K_2CrO_4 10^{-1} *m*, pînă la virajul culorii indicatorului din roşu în galben (pH = 6,2). Prezenţa sărurilor de amoniu şi a altor cationi care formează precipitate cu ioni CrO_4^{2-} la pH-ul de lucru împiedică titrarea.

Deoarece precipitatul care rezultă în titrare este galben, nu se poate folosi un indicator a cărui culoare după viraj este complementară cu galbenul, de exemplu turnesolul, albastrul de bromcresol etc.

2. **Determinarea bariului prin titrare cu carbonat de sodiu.** *Principiul metodei* constă în precipitarea ionului de Ba^{2+} cu ionul carbonat, după reacţia:

$$BaX_2 + Na_2CO_3 = BaCO_3 + 2NaX \; (X = Cl^-, \; NO_3^-, \; ClO_3^-, \; ClO_4^-).$$

După punctul de echivalenţă are loc o creştere a pH-ului, datorită excesului de carbonat, sare cu o puternică hidroliză alcalină.

Modul de lucru. Se dizolvă sarea de bariu şi se neutralizează în prezenţa metiloranjului (galben, deci pH = 4, 5); se adaugă apoi alcool de 95% pînă la jumătate din volumul soluţiei şi se titrează cu o soluţie de Na_2CO_3 10^{-1} *m* în prezenţa fenolftaleinei pînă la roşu-persistent [70].

Sărurile de amoniu împiedică titrarea, deoarece la pH-ul alcalin la care fenolftaleina este colorată în roşu, poate avea loc reacţia
$NH_4X + Na_2CO_3 = NH_4NaCO_3 + NaX$. (Reacţia se petrece de fapt prin intermediul echilibrului de hidroliză a Na_2CO_3).

Metalele care cu ionul carbonat formează carbonaţi greu solubili împiedică de asemenea titrarea.

3. **Obţinerea unei soluţii titrate de carbonat de sodiu.** Titrul soluţiei de Na_2CO_3 se stabileşte fie cu ajutorul unei soluţii titrate a ionului care urmează a se determina prin precipitare cu soluţia de Na_2CO_3 în aceleaşi condiţii, fie prin titrare cu HCl (în prezenţă de metiloranj).

Titrul soluţiei de Na_2CO_3 exprimat în Me^{m+} se micşorează în contact cu aerul, din cauza acţiunii bioxidului de carbon, după reacţia:

$$Na_2CO_3 + CO_2 + H_2O = 2NaHCO_3$$

şi, de aceea, soluţia se păstrează la adăpost de CO_2, respectiv titrul se verifică din timp în timp cu o soluţie a ionului metalic care se dozează (Ba^{2+}, Pb^{2+} etc).

4. **Determinarea zincului prin precipitare cu sulfură de sodiu.** *Principiul metodei* constă în precipitarea zincului în soluţie slab acidă cu o soluţie de sulfură de sodiu, după reacţia:

$$ZnX_2 + Na_2S = ZnS + 2NaX \; (X^- = Cl^-, \; 1/2 \; SO_4^{2-}, \; NO_3^-).$$

După punctul de echivalenţă, excesul de Na_2S aduce o creştere puternică a pH-ului care se sesizează cu ajutorul unui indicator.

Scanned with OKEN Scanner

Modul de lucru. Soluţia de sare de zinc în concentraţie $10^{-1} - 10^{-2}$ *m* se neutralizează în prezenţa roşului de metil pînă la roşu (2—4 picături dintr-o soluţie 0,2% în alcool). Se titrează cu o soluţie de Na_2S pînă cînd culoarea indicatorului trece în galben. Metoda dă rezultate cu erori pînă la $\pm$ 0,2% [71].

5. Determinarea carbonatului de sodiu (alcalin) cu clorură de bariu. Titrarea se efectuează cu o soluţie de $BaCl_2$ 10^{-1} *m*, în prezenţă de fenolftaleină pînă la decolorare. Titrul soluţiei de $BaCl_2$ se stabileşte gravimetric ca $BaSO_4$. Înainte de titrare se adaugă alcool de 95%, încît la sfîrşitul titrării concentraţia sa să fie 20—30 % [72].

6. Analiza unui amestec de carbon şi bicarbonat de sodiu. La început se titrează carbonatul cu $BaCl_2$ în modul descris mai sus. În continuare se adaugă $BaCl_2$ în exces şi se fierbe 2—3 minute, pentru a trece bicarbonatul de sodiu la carbonat de sodiu care precipită sub formă de carbonat de bariu; are deci loc următoarea reacţie:

$$2HCO_3^- + Ba^{2+} = BaCO_3 + H_2O + CO_2.$$

Se răceşte şi se titrează excesul de $BaCl_2$ cu o soluţie de Na_2CO_3 în mediu alcoolic (final 50%) şi în prezenţa fenolftaleinei, pînă la roz persistent [72].

7. Determinarea indirectă a sulfatului prin precipitare cu clorură de bariu. Dozarea sulfatului cu ajutorul unei soluţii titrate de $BaCl_2$ se poate efectua prin mai multe metode. În cele ce urmează se va descrie numai *metoda cu cromat.*

Principiul metodei se bazează pe titrarea cu ajutorul unei soluţii K_2CrO_4, a clorurii de bariu, adăugată în exces soluţiei de sulfat. Titrarea se face în acelaşi vas.

Modul de lucru. În soluţia acidă a sulfatului se adaugă un exces dintr-o soluţie de $BaCl_2$, după care se neutralizează în prezenţa roşului de metil (2—4 picături dintr-o soluţie 0,1% în apă) astfel încît indicatorul să rămînă roşu ($pH = 4$). Se titrează la rece excesul de $BaCl_2$ cu o soluţie de K_2CrO_4, pînă la trecerea culorii indicatorului din roşu în galben [69]. Au loc următoarele reacţii:

$$SO_4^{2-} + Ba^{2+} = BaSO_4 \quad şi \quad Ba^{2+} + CrO_4^{2-} = BaCrO_4.$$

Prezenţa sărurilor de amoniu, a carbonaţilor, fosfaţilor, oxalaţilor, precum şi a altor săruri care precipită cu Ba^{2+} şi a substanţelor colorate împiedică titrarea.

Sărurile ferice de asemenea impiedică titrarea, dar prin precipitare cu $CaCO_3$ şi filtrare ulterioară, ionul Fe^{3+} este îndepărtat.

Excesul de $BaCl_2$ se poate determina de asemenea printr-o precipitare hidrolitică cu o soluţie de Na_2CO_3 [71]. În acest caz soluţia de sulfat se neutralizează în prezenţa metiloranjului (galben, deci $pH = 4,5$) şi se precipită la cald cu un exces dintr-o soluţie titrată de $BaCl_2$, într-un balon

cotat. După răcire se aduce cu apă la semn, se filtrează şi într-o cotă-parte se determină excesul de $BaCl_2$ cu ajutorul unei soluţii de Na_2CO_3 10^{-1} *m*, după ce în prealabil s-a adăugat un volum de alcool egal cu jumătate din volumul acestei porţiuni de filtrat. Titrarea se efectuează în prezenţa fenolftaleinei (2—4 picături soluţie 0,1% în alcool) pînă la roşu persistent. Concentraţia soluţiei în SO_4^{2-} trebuie să fie de cel mult 0,15 g şi de cel puţin 0,05 g pentru 100 ml.

Titrarea este împiedicată de prezenţa sărurilor de amoniu, deoarece peste *p*H-ul de hidroliză al acestora, (*p*H = 5 pentru $(NH_4)_2SO_4$ şi NH_4Cl), carbonatul de sodiu va reacţiona cu acestea după reacţia:

$$NH_4X + Na_2CO_3 = NaX + NaNH_4CO_3.$$

Prezenţa metalelor care formează carbonaţi greu solubili împiedică de asemenea titrarea.

BIBLIOGRAFIE

1. A. S. Vetrov, Zavodskaya Lab., *16*, 362 (1950).
2. A. S. Vetrov, Trud Komisii analit. Khim., Akad. Nauk SSSR, *3*, 302 (1951).
3. H. Flaschka şi H. Abdine, Chemist-Analyst, *45*, 58 (1956).
4. R. Püschel, E. Lassner şi R. Scharf, Z. analyt. Chem., *163*, 104 (1958).
5. R. Püschel. E. Lassner şi P. L. Reiser, Z. analyt. Chem., *163*, 344 (1959).
6. E. Bakács-Polgár, Magyar Kém. Foly., *61*, 48 (1955).
7. W. H. Cone şi L. C. Cady, J. Amer. chem. Soc., *49*, 356 (1927).
8. L. Erdey şi A. Bodor, Z. analyt. Chem., *137*, 410 (1952).
9. K. Fajans şi K. Beckerath, Z. phys. Chem., *97*, 478 (1921).
10. K. Fajans. şi O. Hassel, Z. Elektrochem., *29*, 495 (1923).
11. K. Fajans, *Neuere massanalytische Methoden*, G. Jander, Enke-Verlag, Stuttgarrt, 1956, p. 313.
12. K. Fajans, Naturwiss., *11*, 165 (1923).
13. E. Pungor şi E. Schulek, Z. analyt. Chem., *150*, 166 (1956).
14. L. Legrádi, Acta Chim. Acad. Sci Hung., *61*, 115 (1969).
15. J. Moir, Chem. News, *102*, 17 (1910).
16. G. Spacu, Bul. Soc. Şt. Cluj, *3*, 16 (1926).
17. L. Kulberg, Mikrochemie, *20*, 153 (1936).
18. F. Sierra şi F. Burriel, An. Soc. espan,, Fisica Quim., *30*, 366 (1932).
19. F. Sierra şi J. Hernandez-Canavate, Ann. Real. Soc. espan., Fisic. Quim., *47*, B, 269 (1951).
20. F. Sierra şi J. Hernandez-Canavate, An. Soc. espan., Fisic., Quim., *46* B, 557 (1959).
21. A. Kreshkov, S. Viborg şi K. Filipova, Zhur. analit. Khim., *8*, 306 (1953).
22. F. Sierra şi F. Romojaro, An. Real. Soc. espan., Fisica Quim., *49* B, 351 (1953).
23. F. Sierra şi F. Romojaro, An Real. Soc. espan., Fisica Quim., *49* B, 131 (1953).

Scanned with OKEN Scanner

24. F. Sierra și J. Hernandez-Canavate, An Real. Soc. espan., Fisica Quim., *47*, B, 439 (1961).
25. F. Sierra, J. Hernandez-Canavate și F. Romojaro, An. Real. Soc. espan., Fisica Quim., *49* B, 361 (1953).
26. F. Sierra și J. A. Sanchez-Fernandez, An. Real. Soc., espan., Fisică Quim., *47* B, 339 (1951).
27. F. Mohr, Liebigs Ann. Chem., *97*, 335 (1856).
28. A. Lottermoser și W. Lorenz, Kolloid Z., *68*, 201 (1934).
29. R. Belcher, A. Macdonald și E. Parry, Analyt. Chim. Acta, *16*, 524 (1957).
30. J. Volhard, J. prakt, Chem., *117*, 217 (1874).
31. E. Drechsel, J. prakt. Chem., *15*, 191 (1887).
32. M. A. Rosanoff și A. E. Hill, J. Amer. Chem. Soc., *29*, 269 (1907).
33. E. Schulek, E. Pungor și J. Kéthelyi, Analyt. Chim. Acta, *8*, 229 (1953).
34. J. R. Caldwel l și H. V. Mayer, Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., *7*, 38 (1935).
35. K. Fajans și H. Wolf, Z. anorg. Chem., *137*, 221 (1924).
36. M. Kolthoff, *Die Massanalyse*. II Bd., Springer-Verlag, Berlin 1928, p. 207
37. I. M. Kolthoff, Z. analyt. Chem., *71*, 2535 (1927).
38. K. Lang și J. Messinger, Ber. dtsch. Chem., Ges., *63*, B, 1429 (1939).
39. W. Pilz, Z. analyt. Chem., *155*, 423 (1957).
40. L. Erdey, I. Buzás și K. Vigh, Talanta, *1*, 377 (1958).
41. E. E. Archier, Analyst, *83*, 571 (1958).
42. E. Schulek, P. Rózsa și M. Szily, Pharm. Zentralhalle, *79*, 765 (1938).
43. F. Vydra, V. Markova și R. Pribil, Coll. Czech. Chem. Comm. , *26*, 2446 (1961).
44. I. M. Kolthoff, Pharm. Weekblad, *54*, 763 (1917).
45. I. M. Kolthoff, Z. analyt. Chem., *70*, 395 (1927).
46. T. Akiyama și S. Yabe, J. Pharm. Soc. Japan, *55*, 77 (1935).
47. F. Sierra și J. Hernandez-Canavate, An. Real. Soc. espan., Fisic. Quim., *47*, B 277 (1951).
48. I. Grecu și E. Curea, Farmacia, *10*, 625 (1960).
49. W. Rüdorf și H. Zannier, Z. analyt. Chem. 137, 1 (1952).
50. E. E. Archier, Analyst, *82*, 208 (1957).
51. R. Püschel, E. Lassner și P. L. Reiser, Z. analyt. Chem. *160*, 401 (1959).
52. R. Strebinger și L. Zombory, Z. analyt. Chem. *79*, 1 (1929).
53. R. Geyer, Z. analyt. Chem., *146*, 174 (1955).
54. G. V. Zaharov, Zavodskaya Lab., *23*, 541 (1957).
55. Z. Gregorowicz și F. Buhl, Z. analyt. Chem. *177*, 91 (1960).
56. I. M. Koltohff, Pharm, Weekbland, *59*, 205 (1922).
57. A. W. Wellings, Analyst, *60*, 316 (1935).
58. M. Vancea și M. Voluşniuc, Studii și Cercetări chim., Fil. Cluj, *8*, 89 (1957).
59. E. Bakács-Polgár, Magyar Kém. Folyóirat, *60*, 229 (1954).

Scanned with OKEN Scanner

60. E. Bakács-Polgár şi L. Szekeres, Z. analyt. Chem. *166*, 406 (1959).
61. Z. Gregorowicz, D. Mazonska şi D. Prajsnar, Anal. Chim. Acta, *24*, 546 (1961).
62. A. Stehlik şi M. Ambroz, Chem. Listy, *50*, 1320 (1956).
63. A. S. Vetrov, Trudi Komisii po analit. Khim., *3*, 302 (1951).
64. Z. Gregorowicz şi J. Stoch, Z. analyt. Chem., *173*, 383 (1960).
65. F. Sierra şi J. Hernandez-Canavate, An. Real., Soc. espan., Fisic. Quim., *47* B, 277 (1951).
66. W. F. Kunke, J. Assoc. Off. Chemists, *14*, 370 (1931).
67. Z. Gregorowicz şi B. Piwowarska, Mikrochim. Acta, *1963*, 735
68. R. Strebinger şi L. Zombory, Z. analyt. Chem., *105*, 346 (1936).
69. K. Jellinek şi J. Czerwinski, Z. anorg. Chem,. *130*, 253 (1923).
70. M. Monhaupt, Chem. Ztg., *28*, 1125 (1904).
71. K. Jellinek şi P. Krebs, Z. anorg. Chem., *130*, 263 (1923).
72. L. Szekeres şi E. Bakács-Polgár, Z. analyt. Chem., *165*, 85 (1959).

Scanned with OKEN Scanner

5

VOLUMETRIA PRIN REACŢII CU FORMARE DE COMPLECŞI. COMPLEXOMETRIA

Pentru ca o reacţie cu formare de complex să poată fi utilizată în analiza volumetrică, trebuie ca stabilitatea complexului format la punctul de echivalenţă să fie suficient de mare, deoarece numai în acest caz, variaţia proprietăţii P la care este sensibil indicatorul va fi suficient de mare, iar virajul acestuia va fi net şi uşor de observat. Proprietatea care interesează în titrimetria prin complexare va fi concentraţia ionului metalic [M], respectiv exponentul metalic $pM = -\lg [M]$.

Din punctul de vedere al analizei volumetrice, toate metodele care folosesc reacţii cu formare de complecşi se pot împărţi în două mari grupe: *A) metode care folosesc reacţii de formare în trepte a complecşilor* şi *B) metode care folosesc reacţii în care complexul nu se formează în trepte.*

Teoria şi descrierea metodelor din prima grupă formează ceea ce s-ar putea numi complexometria veche, clasică. Metodele din a doua grupă folosesc reacţii în care de fapt se formează complecşi chelatici, din care motiv aceste metode s-ar putea denumi *chelatometrice*. Considerînd însă că toate aceste reacţii sînt în ultimă analiză reacţii cu formare de complecşi, denumirea de metode complexometrice care se atribuie acestor titrări este pe deplin justificată.

Titrimetrie

A. VOLUMETRIA CARE UTILIZEAZĂ REACŢII CU FORMARE DE COMPLECŞI ÎN TREPTE

În general reacţiile cu formare de complecşi în trepte, solubili, folosite în volumetrie sînt de următoarele două tipuri:

$$nX^{p-} + M^{m+} \rightleftharpoons [MX_n]^{m-np} \qquad (1)$$

de exemplu: $2CN^- + Ag^+ \rightleftharpoons [Ag(CN)_2]^-$

$$[MA_n]^{m+} + qX^{p-} \rightleftharpoons [MX_p]^{m-pq} + nA \qquad (2)$$

de exemplu: $[Ni(NH_3)_4]^{2+} + 4CN^- \rightleftharpoons [Ni(CN)_4]^{2-} + 4NH_3$

Reacţiile din categoria (2) se folosesc pentru a trece un complex mai puţin stabil, de obicei colorat, $[MA_n]^{m+}$, într-un complex mai stabil, de obicei incolor.

Scanned with OKEN Scanner

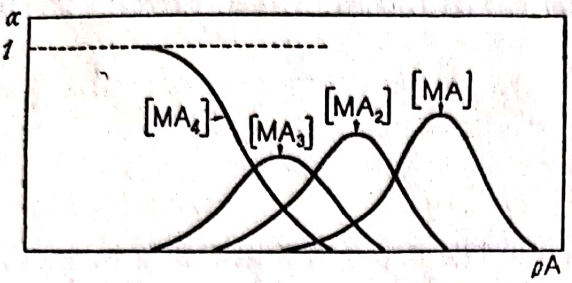


Fig. 67. Variația gradului de formare în trepte a unui complex în funcție de $-\lg [A] = pA$.

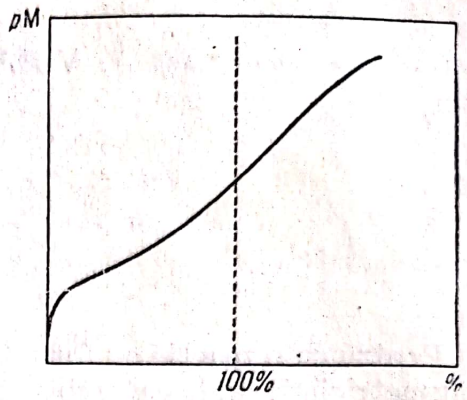


Fig. 68. Curba de titrare a unui cation cu soluția unui ligand A în cazul formării în trepte a complexului $[MA_n]$.

Să considerăm următoarea reacție cu formare de complex în trepte în care facem abstracție de sarcinile partenerilor; soluția ligandului se adaugă soluției cationului:

$$M + 4A \rightleftharpoons [MA_4]$$

Formarea succesivă a complecșilor este ilustrată în figura 67. Înainte ca un complex să se fi format în întregime ($\alpha = 1$), începe formarea complexului următor odată cu scăderea gradului de formare α a complexului inferior. Numai ultimul complex, în cazul nostru $[MA_4]$ ajunge să se formeze practic în întregime ($\alpha = 1$), odată cu scăderea exponentului de ligand pA (creșterea concentrației de A).

Datorită acestei formări în trepte a complecșilor, în decursul adaosului de A la soluția unui cation M, nu avem o variație sensibilă a concentrației cationului, a exponentului metalic pM la punctul de echivalență, așa cum se arată în figura 68. Tocmai de aceea asemenea reacții nu pot fi valorificate titrimetric căci punctul final al titrării nu poate fi sesizat cu indicatori, deci pe căi obișnuite. Numai folosind anumite artificii se va putea sesiza punctul final al titrării și deci să se valorifice titrimetric reacțiile de complexare din această categorie. De exemplu, soluția cationului se va adăuga soluției adendului, urmînd ca la sfîrșitul titrării să apară de exemplu o opalescență.

În acest scop se va considera o titrare bazată pe o reacție de tipul (1).

a. Curba de titrare

Pînă la punctul de echivalență, în soluție există complexul și excesul de ligand (netitrat). Pe măsură ce titrarea evoluează spre punctul de echivalență, disociația complexului $[MX_n]^{mn-p}$ va fi tot mai puțin retrogradată sub influența ligandului X^{p-}, a cărei concentrație scade treptat.

Din expresia constantei de nestabilitate a complexului:

$$K = \frac{[M^{m+}][X^{p-}]^n}{[[MX_n]^{m-np}]},$$

se obţine:

$$[M^{m+}] = K\frac{[[MX_n]^{m-np}]}{[X^{p-}]^n} = K \cdot \frac{c}{[X^{p-}]^n}. \qquad (V.1)$$

Concentraţia c a complexului format, precum şi aceea a ligandului $[X^{p-}]$, se poate calcula în fiecare moment al titrării, în funcţie de cantitatea de reactiv adăugată.

La punctul de echivalenţă, se presupune că în soluţie se află numai complexul $[MX_n]^{m-np}$ şi cum $[X^{p-}] = n\,[M^{m+}]$, se poate scrie:

$$K = \frac{[M^{m+}]^{n+1} \cdot n^n}{c}, \qquad (V.2)$$

adică:

$$[M^{m+}] = \sqrt[n+1]{\frac{c \cdot K}{n^n}}. \qquad (V.3)$$

După punctul de echivalenţă se admite că în soluţie se află complexul superior format $[MX_n]^{m-np}$ şi excesul de reactiv M^{m+}.

În realitate, reacţiile sînt mai complicate. Încă înaintea punctului de echivalenţă, cînd stabilitatea complexului superior format $[MX_n]^{m-np}$ începe să scadă odată cu scăderea concentraţiei ligandului se pot forma şi complecşi inferiori mai stabili.

După punctul de echivalenţă, complexul format este descompus de excesul de reactiv M^{m+}, o dată cu formarea unui precipitat, ca, de exemplu:

$$[HgI_4]^{2-} + Hg^{2+} = 2HgI_2,$$

fie că este precipitat, ca, de exemplu, în cazul:

$$[Ag(CN)_2]^- + Ag^+ = Ag[Ag(CN)_2].$$

În cazul în care cu excesul de reactiv M^{m+} se formează un precipitat, sfîrşitul titrării se poate sesiza datorită opalescenţei care apare în momentul respectiv. Adeseori formarea precipitatelor amintite are loc chiar înaintea punctului de echivalenţă, după cum se va arăta ulterior.

Fie acum titrarea:

$$4I^- + Hg^{2+} \rightleftharpoons HgI_4^{2-}$$

pentru care [1]:

$$K = \frac{[Hg^{2+}][I^-]^4}{[[HgI_4]^{2-}]} = 5{,}25 \cdot 10^{-31}.$$

Inițial $[I^-] = 4 \cdot 10^{-1}\ m$ și se titrează cu ioni Hg^{2+} de concentrație $10^{-1}\ m$.

Pînă la punctul de echivalență:

$$[Hg^{2+}] = 5{,}25 \cdot 10^{-31} \frac{c}{[I^-]^4}.$$

De exemplu, pentru 10% reactiv adăugat:

$$[I^-]_{rămas} = 3{,}27 \cdot 10^{-1},$$

$$[[HgI_4]^{2-}] = 9{,}1 \cdot 10^{-3},$$

și $$[Hg^{2+}] = 4{,}18 \cdot 10^{-31};\ pHg = 30{,}38.$$

La punctul de echivalență:

$$[[HgI_4]^{2-}] = \quad 10^{-2}$$

și

$$[Hg^{2+}] = \sqrt[5]{\frac{5 \cdot 10^{-2} \cdot 5{,}25 \cdot 10^{-31}}{4^4}} = 1{,}60 \cdot 10^{-7},\ pH = 6{,}80.$$

Rezultă, deci că la punctul de echivalență ar trebui ca:

$$[I^-] = 4[Hg^{2+}] = 4 \cdot 1{,}60 \cdot 10^{-7} = 6{,}40 \cdot 10^{-7}.$$

Dacă:

$$[Hg^{2+}] = 1{,}60 \cdot 10^{-7} \quad \text{și} \quad [I^-] = 6{,}40 \cdot 10^{-7},$$

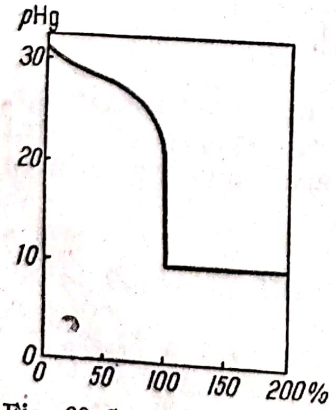


Fig. 69 Curba de titrare a I^- cu Hg^{2+}.

produsul:

$$[Hg^{2+}][I^-]^2 =$$

$$= 1{,}60 \cdot 10^{-7} \cdot (6{,}40 \cdot 10^{-7})^2 = 6{,}55 \cdot 10^{-20}.$$

Cum [2]:

$$S_{HgI_2} = 1{,}0 \cdot 10^{-29}$$

rezultă că produsul de solubilitate al HgI_2 este realizat chiar înainte de punctul de echivalență, adică înainte de a adăuga 100% reactiv va apărea o opalescență datorită formării precipitatului de iodură mercurică de pe urma reacției:

$$[HgI_4]^{2-} + Hg^{2+} = 2HgI_2.$$

Cum în soluţia de HgI_2, $[Hg^{2+}] = c$ şi $[I^-] = 2c$, $S = 4c^3$, adică

$$c = \sqrt[3]{\frac{S}{4}} = \sqrt[3]{\frac{1{,}18 \cdot 10^{-29}}{4}} = 1{,}36 \cdot 10^{-10} = [Hg^{2+}],\ pHg = 9{,}87.$$

Se consideră deci că la sfîrşitul titrării (100%)

$$pHg = 9{,}87 \text{ şi } [I^-] = 2 \cdot 1{,}36 \cdot 10^{-10} = 2{,}72 \cdot 10^{-10}$$

După punctul de echivalenţă, se va forma în continuare HgI_2 şi pHg va fi tot 9,87, iar $[I^-] = 2{,}72 \cdot 10^{-10}$.

Tabela 106 conţine valorile pHg pentru diferite momente ale titrării, iar figura 69 reprezintă curba de titrare corespunzătoare.

Tabela 106

Valorile pHg pentru diferite momente ale titrării I^- cu Hg^{2+}

Hg^{2+} adăugat în %	$\frac{[[HgI_4]^{2-}]}{c}$	$[I^-]$	$[Hg^{2+}]$	pHg
10	$9{,}09 \cdot 10^{-3}$	$3{,}27 \cdot 10^{-1}$	$4{,}00 \cdot 10^{-31}$	30,38
20	$1{,}67 \cdot 10^{-2}$	$2{,}67 \cdot 10^{-1}$	$1{,}64 \cdot 10^{-30}$	29,79
50	$3{,}33 \cdot 10^{-2}$	$1{,}33 \cdot 10^{-1}$	$5{,}32 \cdot 10^{-29}$	28,27
80	$4{,}44 \cdot 10^{-2}$	$4{,}44 \cdot 10^{-2}$	$5{,}71 \cdot 10^{-27}$	26,24
90	$4{,}74 \cdot 10^{-2}$	$2{,}11 \cdot 10^{-2}$	$1{,}20 \cdot 10^{-25}$	24,92
99	$4{,}98 \cdot 10^{-2}$	$2{,}02 \cdot 10^{-3}$	$1{,}50 \cdot 10^{-21}$	20,82
99,9	$4{,}99 \cdot 10^{-2}$	$2{,}00 \cdot 10^{-4}$	$1{,}56 \cdot 10^{-17}$	16,81
100	$5{,}00 \cdot 10^{-2}$	$2{,}72 \cdot 10^{-10}$	$1{,}36 \cdot 10^{-10}$	9,87
100,1	—	$2{,}72 \cdot 10^{-10}$	$1{,}36 \cdot 10^{-10}$	9,87
101	—	$2{,}72 \cdot 10^{-10}$	$1{,}36 \cdot 10^{-10}$	9,87
110	—	$2{,}72 \cdot 10^{-10}$	$1{,}36 \cdot 10^{-10}$	9,87
150	—	$2{,}72 \cdot 10^{-10}$	$1{,}36 \cdot 10^{-10}$	9,87
200	—	$2{,}72 \cdot 10^{-10}$	$1{,}36 \cdot 10^{-10}$	9,87

b. Eroarea de titrare

Problema erorii de titrare în titrimetria prin formare de complecşi în trepte se rezolvă de la caz la caz în funcţie de condiţiile care permit observarea sfîrşitului titrării. Pentru titrările al căror sfîrşit este observat datorită apariţiei unui precipitat (opalescenţă), eroarea de titrare depinde de concentraţia adendului în acel moment.

Astfel, pentru titrarea:

$$4I^- + Hg^{2+} \rightleftharpoons [HgI_4]^{2-},$$

urmează să se calculeze $[I^-]$ pentru:

$$[Hg^{2+}] = 1{,}36 \cdot 10^{-10}$$

Scanned with OKEN Scanner

Din expresia constantei de disociere a complexului rezultă:

$$[I^-] = \sqrt[4]{\frac{c \cdot K}{[Hg^{2+}]}}$$

şi dacă se consideră că se titrează o soluţie $4 \cdot 10^{-1}$ *m* de I^- cu o soluţie 10^{-1} *m* de Hg^{2+}, $V_1 = 80$ ml şi $V_2 = 100$ ml atunci:

$$[[HgI_4]^{2-}] = \frac{80}{100} \cdot 10^{-1} = 8 \cdot 10^{-2}.$$

Deci:

$$[I^-] = \sqrt[4]{\frac{8 \cdot 10^{-2} \cdot 5{,}25 \cdot 10^{-31}}{1{,}36 \cdot 10^{-10}}} = 4{,}14 \cdot 10^{-6}.$$

Din această concentraţie trebuie să se scadă concentraţia de I^- care rezultă din disocierea complexului:

$$[I^-]_{complex} = 4\,[Hg^{2+}]_{complex} = 4\frac{c \cdot K}{[I^-]^4} = 4 \cdot \frac{8 \cdot 10^{-2} \cdot 5{,}25 \cdot 10^{-31}}{(4{,}14 \cdot 10^{-6})^4} = 5{,}73 \cdot 10^{-10}$$

rezultă:

$$[I^-]_{titrabil} = 4{,}14 \cdot 10^{-6} - 5{,}73 \cdot 10^{-10} \simeq 4{,}14 \cdot 10^{-6}, \text{ adică}$$

$\frac{100}{1\,000} \cdot 4{,}14 \cdot 10^{-6} = 4{,}14 \cdot 10^{-7}$ moli, cantitate care raportată la

$$\frac{80}{100} \cdot 4 \cdot 10^{-2} = 3{,}2 \cdot 10^{-2} \text{ moli (iniţial)},$$

reprezintă o eroare de $-1{,}3 \cdot 10^{-3}$ %. Aşadar, apariţia opalescenţei de HgI_2 se realizează pentru (100—0,0013)% reactiv adăugat, practic deci pentru 100%. Titrarea poate fi deci deosebit de exactă.

La titrarea CN^- cu Ag^+, opalescenţa datorită formării precipitatului de $Ag[Ag(CN)_2]$ apare cînd $[CN^-] = 1{,}25 \cdot 10^{-6}$ (p. 537) pentru o concentraţie iniţială a cianurii de 2.10^{-1} *m*. Dacă la începutul titrării volumul soluţiei este de 50 ml şi la sfîrşitul titrării de 60 ml, atunci cantitatea de cianură care se află în soluţie este de:

$$\frac{60 \cdot 1{,}25 \cdot 10^{-6}}{1\,000} = 7{,}50 \cdot 10^{-8} \textit{ moli}.$$

Pentru a afla cantitatea de CN^- titrabilă trebuie să se scadă cantitatea de CN^- care rezultă prin disocierea complexului $[Ag(CN)_2]^-$ în soluţia în care $[CN^-] = 1{,}25 \cdot 10^{-6}$.

Dacă iniţial $[CN^-] = 2 \cdot 10^{-1}$, atunci la sfîrşitul titrării:

$$[[Ag(CN)_2]^-] = \frac{50}{60} \cdot \frac{2 \cdot 10^{-1}}{2} = 8{,}33 \cdot 10^{-2}.$$

Deoarece constanta de echilibru este [3]:

$$K = \frac{[Ag^+] \cdot [CN^-]^2}{[Ag(CN)_2]^-} = 8 \cdot 10^{-22},$$

$$[Ag^+] = \frac{[[Ag(CN)_2]^-]}{[CN^-]^2} \cdot K.$$

Rezultă deci că pentru $[CN^-] = 1{,}25 \cdot 10^{-6}$,

$$[Ag^+] = \frac{8{,}33 \cdot 10^{-2}}{(1{,}25 \cdot 10^{-6})^2} \cdot 8 \cdot 10^{-22} = 4{,}27 \cdot 10^{-11}.$$

Deci $[CN^-]$ rezultat din disocierea complexului $[Ag(CN)_2]^-$ va fi $2 \cdot 4{,}27 \cdot 10^{-11} = 8{,}54 \cdot 10^{-11}$, adică în 60 ml există $5{,}12 \cdot 10^{-12}$ moli. Cantitatea titrabilă de CN^- va fi deci:

$$7{,}50 \cdot 10^{-8} - 5{,}12 \cdot 10^{-12} \simeq 7{,}50 \cdot 10^{-8} \textit{ moli.}$$

Deoarece inițial au fost 10^{-2} moli în 50 ml, eroarea de titrare va fi de $-7{,}50 \cdot 10^{-4}$ %. Deci și în acest caz titrarea va fi deosebit de exactă.

c. Determinări prin reacții cu formare de complecși în trepte.

1. Determinarea cianurilor [4]. Determinarea cianurilor solubile se bazează pe următoarea reacție cu ionul Ag^+:

$$2CN^- + Ag^+ = [Ag(CN)_2]^- \qquad (1)$$

Aproape de punctul de echivalență, cînd concentrația în dicianoargentoat alcalin crește mult, are loc și reacția de formare a dicianoargentoatului de argint:

$$[Ag(CN)_2]^- + Ag^+ = Ag[Ag(CN)_2] \qquad (2)$$

care cu restul de ioni CN^- încă netitrați se dizolvă conform reacției (3):

$$Ag[Ag(CN)_2] + 2CN^- = 2[Ag(CN)_2]^-. \qquad (3)$$

Așadar, atîta timp cît în soluție există ioni CN^- în exces, soluția rămîne limpede. Cînd toată cianura a fost trecută cu ajutorul ionilor Ag^+ în complexul $[Ag(CN)_2]^-$, excesul de ioni Ag^+ va precipita dicianoargentoatul de argint conform reacției:

$$Ag^+ + [Ag(CN)_2]^- = Ag[Ag(CN)_2];$$

sfîrșitul titrării este indicat deci de apariția unui precipitat alb sub forma unei opalescențe persistente.

Viteza reacției (3) scade o dată cu scăderea concentrației ionilor CN^-, respectiv dispariția precipitatului ($Ag[Ag(CN)_2]$) are loc tot mai greu pe

măsură ce titrarea evoluează. De aceea, spre sfîrşitul titrării soluţia se agită bine pentru ca reacţia (3) să poată avea loc.

Persistenţa opalescenţei în aceste condiţii de lucru (agitare suficient de îndelungată) indică prezenţa precipitatului de $Ag[Ag(CN)_2]$, adică sfîrşitul titrării.

La punctul de echivalenţă, în soluţie nu există decît ioni $[Ag(CN)_2]^-$ [conform reacţiei (1)], care se disociază astfel:

$$[Ag(CN)_2]^- \rightleftharpoons Ag^+ + 2CN^-,$$

reacţie pentru care:

$$K = \frac{[Ag^+] \cdot [CN^-]^2}{[[Ag(CN)_2]^-]} = 10^{-21}.$$

Din aceasta rezultă deci că $[CN^-] = 2[Ag^+]$ şi înlocuind:

$$K = \frac{4[Ag^+]^3}{[[Ag(CN)_2]^-]},$$

deci:

$$[Ag^+] = \sqrt[3]{K\frac{[[Ag(CN)_2]^-]}{4}}$$

la punctul de echivalenţă.

În cazul cînd concentraţia iniţială a ionilor CN^- este, de exemplu, $4 \cdot 10^{-1}$ *m* şi se titrează cu o soluţie $2 \cdot 10^{-1}$ *m* de Ag^+, rezultă că la echivalenţă $[[Ag(CN)_2]^-] = 10^{-1}$ şi prin urmare:

$$[Ag^+] = \sqrt[3]{\frac{8 \cdot 10^{-22} \cdot 10^{-1}}{4}} = 2{,}71 \cdot 10^{-8}; pAg = 7{,}57.$$

Pentru a calcula Ag^+ de la care începe să se formeze $Ag[Ag(CN)_2]$ se pleacă de la produsul de solubilitate al precipitatului [5]:

$$S = [Ag^+]\,[[Ag(CN)_2]^-] = 5{,}1 \cdot 10^{-12}.$$

Deoarece:

$$2{,}71 \cdot 10^{-8} \cdot 10^{-1} = 2{,}71 \cdot 10^{-9} > S,$$

rezultă că precipitatul (opalescenţa) de $Ag[Ag(CN)_2]$ se formează încă înainte de echivalenţă, respectiv pentru:

$$[Ag^+] = \frac{S}{[[Ag(CN)_2]^-]} = \frac{5{,}1 \cdot 10^{-12}}{10^{-1}} = 5{,}1 \cdot 10^{-11}; pAg = 10{,}29.$$

Deoarece $[Ag^+]$ creşte în decursul titrării pe măsură ce scade $[CN^-]$, rezultă că precipitatul de $Ag[Ag(CN)_2]$ apare înainte ca reacţia (1) să fi avut loc în întregime. Pentru a calcula concentraţia $[CN^-]$ încă netitrată

se procedează în modul următor: din reacţia de disociere a complexului $[Ag(CN)_2]^- \rightleftharpoons Ag^+ + 2CN^-$, prin intermediul constantei de nestabilitate se calculează $[CN^-]$; deci:

$$K = \frac{[Ag^+] \cdot [CN^-]^2}{[[Ag(CN)_2]^-]},$$

de unde:

$$[CN^-] = \sqrt{\frac{K\,[[Ag(CN)_2]^-]}{[Ag^+]}} = \sqrt{\frac{8 \cdot 10^{-22} \cdot 10^{-1}}{5{,}1 \cdot 10^{-11}}} = 1{,}25 \cdot 10^{-6}.$$

Eroarea de titrare este şi mai scăzută, deoarece va fi necesar un mic exces din soluţia de Ag^+ ca să se formeze o cantitate suficientă de precipitat de $Ag[Ag(CN)_2]$ pentru a putea fi uşor observat în soluţie (opalescenţa).

După punctul de echivalenţă (începutul formării Ag $[Ag(CN)_2]$, $[Ag^+]$ creşte mereu, odată cu scăderea concentraţiei ionilor $[Ag(CN)_2]^-$, după cum reiese din relaţia:

$$[Ag^+] = \frac{S}{[[Ag(CN)_2]^-]}.$$

De exemplu, pentru un adaos de Ag^+ în exces de 10%.

$$[[Ag(CN)_2]^-] = 8{,}58 \cdot 10^{-2},$$

şi deci:

$$[Ag^+] = \frac{5{,}1 \cdot 10^{-12}}{8{,}58 \cdot 10^{-2}} = 5{,}94 \cdot 10^{-11};\ pAg = 10{,}23.$$

Pentru 50% exces de Ag^+:

$$[[Ag(CN)_2]^-] = 3{,}33 \cdot 10^{-2},$$

şi deci:

$$[Ag^+] = \frac{5{,}1 \cdot 10^{-12}}{3{,}33 \cdot 10^{-2}} = 1{,}53 \cdot 10^{-10};\ pAg = 9{,}82.$$

Pentru 100% exces de Ag^+, în soluţie nu mai există decît ioni $[Ag(CN)_2]^-$ proveniţi din disocierea precipitatului aflat în soluţie şi prin urmare:

$$[Ag^+] = \sqrt{S} = 2{,}26 \cdot 10^{-6};\ pAg = 5{,}65.$$

Pentru a trasa curba de titrare va trebui să se calculeze $[Ag^+]$ respectiv pAg, înainte de punctul de echivalenţă.

Deoarece pînă la punctul de echivalenţă, în soluţie sînt molecule de cianură solubilă şi dicianoargentoat solubil, $[Ag^+]$ se va calcula plecînd

de la expresia constantei de nestabilitate în reacţia de disociere a complexului:

$$K = \frac{[Ag^+] \cdot [CN^-]^2}{[[Ag(CN)_2]^-]},$$

de unde:

$$[Ag^+] = K \cdot \frac{[[Ag(CN)_2]^-]}{[CN^-]^2}.$$

Curba de titrare trasată cu ajutorul datelor din tabela 107 este reprezentată în figura 70.

Tabela 107

Titrarea soluţiei de CN^- ($4 \cdot 10^{-1}$ *m*) cu $AgNO_3$ $2 \cdot 10^{-1}$ *m*.

Ag adăugat %	$[CN^-]$	$[[Ag(CN)_2]^-]$	$[Ag^+]$	pAg
0	$4 \cdot 10^{-1}$	—	—	—
10	$3{,}29 \cdot 10^{-1}$	$1{,}82 \cdot 10^{-2}$	$1{,}91 \cdot 10^{-22}$	21,72
50	$1{,}33 \cdot 10^{-2}$	$6{,}67 \cdot 10^{-2}$	$3{,}77 \cdot 10^{-22}$	20,42
90	$2{,}10 \cdot 10^{-2}$	$8{,}47 \cdot 10^{-2}$	$1{,}92 \cdot 10^{-19}$	18,72
99	$2{,}01 \cdot 10^{-3}$	$9{,}96 \cdot 10^{-2}$	$2{,}47 \cdot 10^{-17}$	16,61
99,9	$2{,}001 \cdot 10^{-4}$	$9{,}99 \cdot 10^{-2}$	$2{,}50 \cdot 10^{-15}$	14,60
100	—	$1{,}00 \cdot 10^{-1}$	$5{,}10 \cdot 10^{-11}$	10,29
110	—	$8{,}58 \cdot 10^{-2}$	$4{,}66 \cdot 10^{-11}$	10,23
150	—	$3{,}33 \cdot 10^{-2}$	$1{,}20 \cdot 10^{-10}$	9,82
200	—	$2{,}00 \cdot 10^{-6}$	$2{,}00 \cdot 10^{-6}$	5,65

Pentru a observa mai bine apariţia opalescenţei se aşază vasul în care se face titrarea pe fond negru (hîrtie) sau se priveşte soluţia aducînd vasul în faţa unui fond negru.

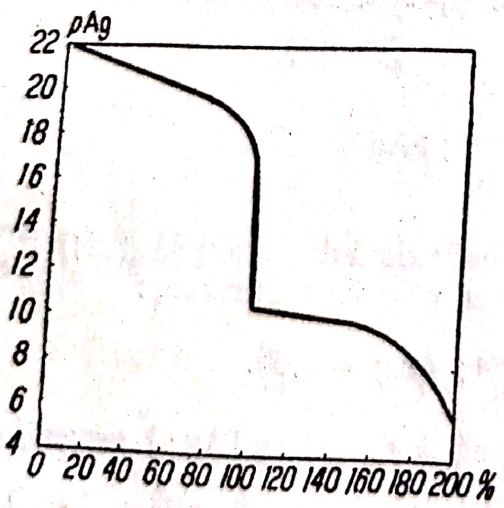


Fig. 70 Curba de titrare a cianurii cu Ag^+.

Obţinerea şi stabilirea titrului soluţiei de azotat de argint se face aşa cum s-a arătat la pagina pentru determinarea halogenurilor şi pseudohalogenurilor.

Pentru efectuarea calculelor analizei trebuie să se ia în considerare reacţia:

$$Ag^+ + 2CN^- = [Ag(CN)_2]^-.$$

Aşa după cum s-a spus, aproape de punctul de echivalenţă, precipitatul de $Ag[Ag(CN)_2]$ se dizolvă greu, deoarece cianura rămasă este în concentraţii din

ce în ce mai mici; pentru sesizarea mai uşoară şi mai precisă a punctului de echivalenţă se lucrează în modul următor [6].

În soluţia de cianură se adaugă hidroxid de amoniu, astfel încît soluţia să fie puternic amoniacală şi se mai adaugă o soluţie de KI. Excesul de Ag^+ nu poate forma cu $[Ag(CN)_2]^-$ precipitatul de $Ag[Ag(CN)_2]$, deoarece acesta se dizolvă în amoniacul care se află în soluţie; în schimb cu iodura se va forma un precipitat (opalescenţă) de AgI, care nu se dizolvă în amoniac şi astfel sfîrşitul titrării se observă cu mult mai uşor.

În prezenţă de amoniac, odată cu adaosul soluţiei de $AgNO_3$ se formează complexul $[Ag(NH_3)_2]^+$ pentru care:

$$K = \frac{[Ag^+] \cdot [NH_3]^2}{[[Ag(NH_3)_2]^+]} = 9{,}31 \cdot 10^{-8} = \frac{[Ag^+]\,[NH_3]^2}{c}.$$

Dacă admitem că $[NH_3] = 10^{-1}$, atunci:

$$[Ag^+] = \frac{K \cdot c}{[NH_3]^2}.$$

La un exces de 0,1% soluţie 10^{-1} *m* de $AgNO_3$, $[Ag^+] = 4{,}97 \cdot 10^{-5}$ şi deci $[[Ag(NH_3)_2]^+] = 4{,}97 \cdot 10^{-5}$, astfel încît:

$$[Ag^+] = \frac{9{,}31 \cdot 10^{-8} \cdot 4{,}97 \cdot 10^{-5}}{10^{-1}} = 4{,}63 \cdot 10^{-11}.$$

Pentru a se forma AgI este necesar să avem cel puţin:

$$[I^-] = \frac{S_{AgI}}{[Ag^+]} = \frac{8{,}7 \cdot 10^{-17}}{4{,}63 \cdot 10^{-11}} = 1{,}88 \cdot 10^{-6}.$$

Se va adăuga desigur mai multă iodură şi anume 0,2 g KI pentru 100 ml soluţie, adică $[I^-] = 10^{-3}$. În aceste condiţii,

$$[Ag^+] = \frac{8{,}6 \cdot 10^{-17}}{10^{-3}} = 8{,}7 \cdot 10^{-14}$$

şi din constanta de nestabilitate a complexului $[Ag(NH_3)_2]^+$ reiese că:

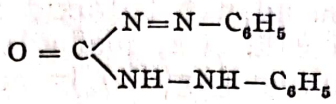
$$[NH_3] = \sqrt{\frac{[[Ag(NH_3)_2]^+]}{[Ag^+]} \cdot K} = \sqrt{\frac{4{,}97 \cdot 10^{-5} \cdot 6{,}8 \cdot 10^{-8}}{8{,}7 \cdot 10^{-14}}} = 6{,}23.$$

Rezultă deci că în aceste condiţii (0,2 g KI pentru 100 ml soluţie, pentru 0,1% exces de $AgNO_3$ 10^{-1} *m*), AgI se va putea forma chiar în soluţie 6 *n* de NH_3. Nu se adaugă atît de mult amoniac, ci în general 5—8 ml de NH_3 15% pentru 100 ml soluţie. Calculul cantităţii de MCN din proba luată în lucru se face ca şi după metoda obişnuită.

2. **Determinarea argentometrică a cianurilor cu difenilcarbazonă ca indicator** [7]. *Principiul metodei.* Metoda se bazează pe observarea punctului

Scanned with OKEN Scanner

de echivalenţă la titrarea cianurilor, în soluţie alcalină ($pH = 9 - 10$), cu azotat de argint care, în exces, cu difenilcarbazona:



formează un chelat colorat în violet.

Modul de lucru. În soluţia de cianură adusă la $pH = 9 - 10$ şi concentraţia $5 \cdot 10^{-2} - 10^{-2}$ *m* se adaugă 4—5 picături dintr-o soluţie 0,3% de difenilcarbazonă în alcool etilic. Soluţia se colorează uşor în brun. Se titrează apoi cu soluţie $10^{-1} - 5 \cdot 10^{-2}$ *n* de $AgNO_3$ şi pe măsură ce prin reacţia

$$2KCN + AgNO_3 = K[Ag(CN)_2] + KNO_3$$

scade alcalinitatea (dispare KCN cu hidroliză alcalină), soluţia se decolorează La punctul de echivalenţă, odată cu apariţia opalescenţei de $Ag[Ag(CN)_2]$ cînd concentraţia ionilor Ag^+ creşte, soluţia se colorează în violet. Aproape de punctul de echivalenţă se mai adaugă 1—2 picături din soluţia alcoolică de difenilcarbazonă.

Dacă se continuă titrarea, complexul $[Ag(CN)_2]^-$ va trece în $Ag[Ag(CN)_2]$, ($[Ag(CN)_2]^- + AgNO_3 = Ag[Ag(CN)_2] + NO_3^-$) şi cînd la cel de-al doilea punct de echivalenţă nu va mai exista în soluţie $[Ag(CN)_2]^-$, precipitatul de $Ag[Ag(CN)_2]$ se va colora în albastru, odată cu dispariţia coloraţiei violete a soluţiei.

Pentru primul punct de echivalenţă corespund $2CN^-$ pentru 1 Ag^+, iar pentru al doilea punct de echivalenţă 1 CN^- pentru 1 Ag^+.

3. **Determinarea nichelometrică a cianurilor solubile în prezenţa difenilcarbazonei** [7] Determinarea nichelometrică a cianurilor solubile se face ca şi determinarea cianometrică a nichelului în prezenţa difenilcarbazonei. Se va folosi în acest scop numai soluţie de sulfat de nichel, deoarece aceasta are o reacţie aproape neutră. Titrul soluţiei de sulfat de nichel se va stabili pe cale electrogravimetrică. Această metodă este mai rapidă decît metoda argentometrică la care, după cum se ştie, aproape de punctul de echivalenţă, din cauza vitezei mici a reacţiei de formare a complexului $[Ag(CN)_2]^-$ (întrucît concentraţia în CN^- este mică), trebuie agitat timp destul de îndelungat. După metoda cu nichel, titrarea decurge, repede, chiar şi în apropierea punctului de echivalenţă care se sesizează uşor prin apariţia culorii roşii.

Titrarea se poate efectua şi în prezenţă de murexid [8]. Se lucrează astfel: soluţiei de CN^- (3—200 mg) i se adaugă 3 ml amoniac concentrat pentru 100 ml şi un vîrf de spatulă indicator (1 p murexid + 500 p NaCl, mojarat). Se titrează apoi repede cu soluţia de NiX_2 pînă la trecerea culorii de la albastru-violet la galben-portocaliu. Cl^-, Br^-, I^- şi SCN^- nu deranjează. Titrul soluţiei de NiX_2 se stabileşte gravimetric cu dimetilglioximă sau complexometric.

Scanned with OKEN Scanner

Pentru calculul cantităţii de CN^- se consideră ecuaţia:

$$4CN^- + Ni^{2+} = [Ni(CN)_4]^{2-}.$$

4. **Determinarea iodurilor.** Dacă în soluţia unei ioduri alcaline se adaugă soluţia unei sări mercurice, are loc reacţia:

$$4I^- + Hg^{2+} \rightleftharpoons [HgI_4]^{2-}.$$

Tetraiodomercuriatul alcalin este solubil şi cu excesul de soluţie mercurică are loc reacţia:

$$[HgI_4]^{2-} + Hg^{2+} = 2HgI_2.$$

Apare deci după punctul de echivalenţă o tulbureală roşie persistentă de HgI_2. Această titrare a fost tratată de altfel la pagina 531.

Deoarece spre sfîrşitul titrării $[I^-]$ scade, la un moment dat poate avea loc şi reacţia:

$$[HgI_4]^{2-} + Hg^{2+} = 2HgI_2;$$

apare deci precipitatul de iodură mercurică, care însă după o agitare suficientă a soluţiei se va dizolva:

$$HgI_2 + 2I^- = [HgI_4]^{2-}.$$

Aşadar, sfîrşitul titrării va fi indicat numai de apariţia unei tulbureli persistente.

Deoarece tulbureala roşie de HgI_2 apare înaintea punctului de echivalenţă, se face o corecţie, în sensul că volumului de soluţie de $HgCl_2$ folosită pînă la apariţia opalescenţei roşii i se adaugă corecţia dată în tabela alăturată [9].

Pentru prepararea unei soluţii de $HgCl_2$ sau de $Hg(NO_3)_2$ cu titru cunoscut, se pleacă de la o anumită cantitate de HgO chimic pur (substanţă etalon obţinută aşa după cum se arată în capitolul VI) care se dizolvă în cantitatea necesară de HCl sau de HNO_3:

$$HgO + 2HCl = HgCl_2 + H_2O.$$

Volumul soluţiei de $HgCl_2$ pînă la apariţia opalescenţei, în ml	Corecţia ce se adaugă, în ml
37	0,60
50	0,73
75	0,91
100	1,05
125	1,14

Operaţia se face într-un balon cotat şi acidul se va adăuga spre sfîrşitul reacţiei picătură cu picătură, agitînd puternic. După limpezirea soluţiei, se adaugă 1—2 picături acid în exces şi se aduce apoi la semn cu apă distilată.

Vasul în care se efectuează titrarea se aşază pe un fond negru, pentru a observa mai bine apariţia opalescenţei roşii de HgI_2. Temperatura de lucru 10—30°C. La efectuarea calculului se ţine seama că pentru 1 mol HgX_2 se consumă 4 moli de KI sau NaI.

1 ml soluţie de Hg^{2+} 10^{-1} *m* corespunde la 3,1726 mg I^-.

5. Determinarea cianometrică a cuprului. Se poate efectua în soluţie tartrică la fierbere [10] Are loc reacţia:

$$2[CuTr]SO_4 + 6KCN = 2K[Cu(CN)_2] + (CN)_2 + 2K_2SO_4 + 2Tr$$

(Tr = tartrat).

Se lucrează în modul următor: soluţiei de Cu^{2+} aprox. 10^{-1} *m* i se adaugă un volum egal dintr-o soluţie care are concentraţia 1 *m* în sare Seignette şi 2 *m* în KOH, apoi se aduce la fierbere şi se titrează în picături şi agitînd, cu o soluţie $3 \cdot 10^{-1}$ *m* de KCN, pînă la decolorarea soluţiei albastre. În apropierea punctului de echivalenţă după fiecare adaos de cianură se aşteaptă 1 min (la răcire soluţiei se colorează în albastru).

Pb, Bi, Sb, As, Fe nu deranjează. Zn de asemenea nu deranjează, deoarece, în condiţiile de lucru (la fierbere), cianocomplexul său este descompus şi trecut în tartrat. Co, Ni şi Sn deranjează.

1 ml soluţie 0,3 *m* de KCN corespunde la 6,355 mg Cu. Eroarea metodei este de cel mult ± 1% pentru 0, 1 g cupru.

6. Determinarea cianometrică a nichelului [11]. *Principiul metodei.* În soluţie amoniacală, sărurile de nichel trec în complexul $[Ni(NH_3)_6]^{2+}$ de culoare albastră, care este descompus prin adăugare de cianură, din cauza formării complexului mai stabil $[Ni(CN)_4]^{2-}$ de culoare galbenă.

Are loc următoarea reacţie:

$$[Ni(NH_3)_6]^{2+} + 4CN^- \rightleftharpoons [Ni(CN)_4]^{2-} + 6NH_3.$$

Deoarece complexul $[Ni(CN)_4]^{2-}$ nu este mult mai stabil decît complexul $[Ni(NH_3)_6]^{2+}$, care poate fi stabilizat în prezenţa amoniacului (legea acţiunii maselor), pentru realizarea unui echilibru cît mai deplasat către formarea cianurii complexe, se va lucra în soluţie slab amoniacală.

Simpla trecere, de la culoarea albastră a complexului cu amoniac la culoarea slab-gălbuie a complexului cu cianură, nu este suficientă pentru sesizarea punctului de echivalenţă şi, de aceea, se titrează în prezenţa AgI drept indicator, care cu cianura în exces se dizolvă ($AgI + 2CN^- = [Ag(CN)_2]^- + I^-$) şi astfel sfîrşitul titrării se seisizează prin limpezirea soluţiei.

Stabilirea titrului soluţiei de KCN se face cu ajutorul nichelului pur. Se cîntăresc 3—4 g nichel pur şi se dizolvă în HNO_3 pe baia de apă. Se aduce la fierbere pentru a alunga vaporii nitroşi se răceşte, şi apoi se trece cantitativ într-un balon cotat de 250 ml şi se aduce cu apă la semn. Se iau din această soluţie 50 ml, se aduc într-un flacon şi se adaugă amoniac pînă la dizolvarea precipitatului de sare bazică de nichel, astfel încît soluţia să aibă o reacţie alcalină. Se adaugă 1 ml soluţie KI 10^{-1} *n* şi apoi în picături o soluţie 10^{-1} *n* de $AgNO_3$ pînă la apariţia opalescenţei persistente de AgI. Se titrează apoi cu soluţia de KCN pînă la dispariţia tulburelii

de AgI, adică pînă la limpezirea soluției. Flaconul în care se efectuează titrarea va fi așezat pe un fond negru, iar temperatura nu va trece de 20°C.

Modul de lucru. Determinarea nichelului prin titrare cu soluție de KCN se face în aceleași condiții ca și stabilirea titrului. Se ia același volum de soluție de nichel cu conținut apropiat de acela al soluției de la titrarea soluției de cianură. În aceste condiții, metoda dă rezultate bune.

Metoda nu se poate aplica în prezența :

$$Ag^+, Cu^{2+}, Co^2, Mn^{2+} \text{ și } Zn^{2+},$$

deoarece acești ioni se comportă ca și nichelul. În prezența fierului, aluminiului și cromului, metoda se poate aplica după adaosul de acid tartric sau citric (apoi se adaugă amoniacul), pentru a trece aceste metale în complecși stabili față de amoniac.

În prezența zincului metoda este aplicabilă după adaosul de pirofosfat de sodiu care formează cu zincul un complex suficient de stabil și astfel zincul nu mai intră în reacțiile pe care le dă nichelul în decursul titrării.

În toate aceste cazuri, indicatorul AgI se va putea adăuga de la început ca atare. În prezența cuprului și a cobaltului, metoda se aplică, dar va trebui să se țină seama de cantitatea de KCN consumată de aceste metale. Este recomandabil în acest caz să se separe de Cu, Ni și Co, pe de o parte, ca sulfură, iar Ni de Co, prin precipitarea nichelului cu dimetilglioximă în soluție slab amoniacală sau tamponată cu CH_3COONa. Precipitatul de nichel-dimetilglioximă se dizolvă în $HNO_3 + H_2SO_4$ și se fierbe pînă la distrugerea dimetilglioximei. După răcire și diluare cu apă, nichelul se titrează cu KCN în mod obișnuit.

Pentru determinarea nichelului prin metoda cianometrică, în prezența cobaltului, acesta se poate separa de nichel și prin metoda următoare: în soluția de nichel și de cobalt se adaugă o soluție de KCN pînă la dizolvarea precipitatului de $Ni(CN)_2$ și $Co(CN)_2$; se formează complecșii $K_2[Ni(CN)_4]$ și $K_4[Co(CN)_6]$. Se alcalinizează soluția cu NaOH și se adaugă apoi un exces de apă de brom. Au loc următoarele reacții :

$$K_2[Ni(CN)_4] + 4Br_2 = NiBr_2 + 4BrCN + 2KBr$$
$$NiBr_2 + 2NaOH = Ni(OH)_2 + 2NaBr$$
$$2Ni(OH)_2 + Br_2 + 2NaOH = 2Ni(OH)_3 + 2NaBr$$
$$2K_4[Co(CN)_6] + Br_2 = 2K_3[Co(CN)_6] + 2KBr.$$

Nichelul trece într-o combinație greu solubilă, $Ni(OH)_3$, în timp ce cobaltul rămîne în soluție sub formă de hexacianocobaltiat de potasiu, $K_3[Co(CN)_6]$. Se filtrează și se spală cu apă.

Hîrtia de filtru cu precipitatul negru de $Ni[OH)_3$ se aduce într-un pahar și se adaugă HCl concentrat și acid oxalic. Are loc următoarea reacție :

$$2Ni(OH)_3 + 4HCl + H_2C_2O_4 = 2NiCl_2 + 2CO_2 + 6H_2O.$$

Se încălzeşte soluţia pînă la temperatura de fierbere, apoi după răcire, se determină nichelul cu soluţie de cianură în mod obişnuit.

7. Determinarea cianometrică a nichelului cu difenilcarbazonă ca indicator [7]. *Principiul metodei.* Cu cianură alcalină în exces, sărurile de nichel în soluţie neutră formează un complex, care se descompune cu excesul de sare de nichel, prin formarea unui precipitat $Ni(CN)_2$, de culoare verde-deschis. Au loc următoarele reacţii:

$$NiX_2 + 4KCN = K_2[Ni(CN_4)] + 2KX$$

$$K_2[Ni(CN)_4] + NiX_2 = 2Ni(CN)_2 + 2KX.$$

Dacă în soluţia titrată de cianură se află difenilcarbazonă, aceasta va funcţiona ca indicator pentru ionii de Ni^{2+} proveniţi din dizolvarea precipitatului de $Ni(CN)_2$ ($S = 6{,}13 \cdot 10^{-10}$) şi soluţia se va colora în roşu la punctul de echivalenţă.

Modul de lucru. Unui anumit volum din soluţia titrată de KCN (20—30 ml soluţie $5 \cdot 10^{-2} - 10^{-2}$ *m*), i se adaugă 3—4 picături dintr-o soluţie de difenilcarbazonă 0,3% în alcool etilic. Se titrează apoi la temperatura obişnuită cu soluţia de nichel adusă în prealabil la reacţie neutră, pînă la apariţia culorii roşii.

Soluţia de KCN se păstrează în absenţa aerului pentru a nu se carbonata. Titrul acestei soluţii se stabileşte cu ajutorul unei soluţii de Ni^{2+} cu titru cunoscut, de exemplu stabilit electrolitic sau gravimetric prin precipitare cu dimetilglioximă, filtrare prin creuzet filtrant şi cîntărirea precipitatului de nichel-dimetilglioximă.

1 ml soluţie de $CN^- 10^{-1} m$ corespunde la 1,4677 mg Ni.

B. VOLUMETRIA CARE UTILIZEAZĂ REACŢII ÎN CARE COMPLEXUL NU SE FORMEAZĂ ÎN TREPTE (CHELATOMETRIA)

S-a arătat mai înainte că din cauza formării în trepte a complecşilor în care cationul generator al complexului coordinează mai multe molecule de ligand, variaţia de pM în jurul punctului de echivalenţă, deci ΔpM, are valori mici şi deci virajul indicatorului este prea puţin net.

Apariţia unei opalescenţe, în cazul în care descompunerea complexului superior duce la formarea unui precipitat, constituie numai un caz particular. Aşa se explică numărul relativ redus de metode de analiză bazată pe titrări care folosesc asemenea reacţii, cu tot numărul foarte mare al acestor reacţii.

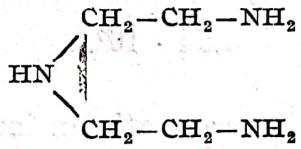
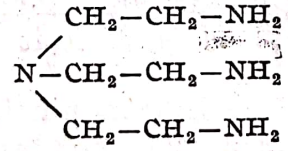
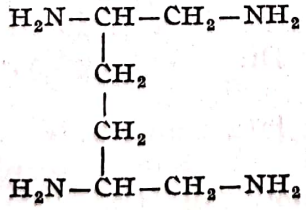
Utilizarea unor substanţe complexante care satisfac întreaga capacitate de coordinare a diferiţilor ioni metalici cu care dau complecşi chelatici foarte stabili a contribuit la o mare dezvoltare a acestui capitol al analizei volumetrice.

a. Importanța analitică a efectului de chelatizare

Stabilitatea mare a complecșilor chelați este cunoscută încă mai de mult. În tabela 108 se arată stabilitatea unor complecși ai ionului Cu^{2+} în funcție de numărul grupărilor coordinate.

Tabela 108

Constantele de stabilitate ale unor complecși ai Cu^{2+} cu liganzi diferiți

Ligandul	Formula ligandului	Indicele de coordinare	Numărul grupărilor coordinate	Constantele de stabilitate și constanta globală K
Amoniac	NH_3	4	4	$10^{4,1}$, $10^{3,5}$ $10^{2,9}$, $10^{2,1}$ $K = 10^{12,6}$
Etilen-diamina	$H_2N-CH_2-CH_2-NH_2$	4	2	$10^{10,7}$ $10^{9,3}$ $K = 10^{20}$
Dietilen-diamina		4	2	10^{16} 10^{5} $K = 10^{21}$
Triamino-trietilen-triamina		4	1	$10^{18,8}$
Trietilen-tetramina (trien)		4	1	$10^{20,5}$

Pentru a compara stabilitatea complecșilor este necesar, după cum se știe, să se compare concentrațiile ionului metalic în soluții de aceeași concentrație ale complecșilor. Se compară astfel stabilitatea complexului cu amoniac cu aceea a celui cu trietilentetramină, ambii în concentrații 10^{-1} *m*.

Scanned with OKEN Scanner

În soluția complexului cu amoniacul:

$$[NH_3] = 4[Cu^{2+}],$$

deci:

$$K = \frac{[[Cu(NH_3)_4]^{2+}]}{[Cu^{2+}][NH_3]^4} = \frac{c}{4^4[Cu^{2+}]^5},$$

și

$$[Cu^{2+}] = \sqrt[5]{\frac{c}{4^4 \cdot K}} = \sqrt[5]{\frac{10^{-1}}{256 \cdot 10^{12,6}}} = 6,31 \cdot 10^{-4}.$$

În soluția complexului cu trietilentetramină, $[Cu^{2+}] = [trien]$ deci:

$$K = \frac{[[Cu\ trien]^{2+}]}{[Cu^{2+}]^2} = \frac{c}{[Cu^{2+}]^2},$$

și

$$[Cu^{2+}] = \sqrt{\frac{c}{K}} = \sqrt{\frac{10^{-1}}{10^{20,5}}} = 1,78 \cdot 10^{-11}.$$

Prin urmare,

$$\frac{[Cu^{2+}]_{NH_3}}{[Cu^{2+}]_{trien}} = \frac{6,31 \cdot 10^{-4}}{1,78 \cdot 10^{-11}} = 3,54 \cdot 10^7.$$

În soluția complexului cu amoniacul, concentrația în ioni de Cu^{2+} este de $3,54 \cdot 10^7$ ori mai mare decît în soluția complexului cu trietilentetramină.

Din acest exemplu reiese clar că prin chelatizare, stabilitatea complexului crește enorm, mai ales cînd complexantul folosit poate satisface întreaga capacitate de coordinare a metalului.

Se cunosc multe poliamine de tipul trietilentetraminei, care pot deci satisface întreaga capacitate de coordinare a multor cationi. Stabilitatea complecșilor de acest tip este însă mult influențată de prezența ionilor de H^+, care scot ligandul din sfera de atracție a cationului metalic, formînd sarea de amoniu corespunzătoare. Din acest motiv, acești complexanți nu s-au introdus încă în practica analitică.

Pentru scopuri analitice efectul de chelatizare ar putea fi folosit numai dacă, pe lîngă o mare stabilitate (viraj net al indicatorului), complexul format ar fi puțin sensibil și la acțiunea ionilor de H^+.

Este ușor de înțeles că asemenea chelați se pot obține cu liganzi care pot funcționa și ca acizi, cu condiția ca aceștia să nu fie acizi prea slabi. Dacă ligandul este un acid polivalent, acesta trebuie să nu fie prea slab disociat, cel puțin în primele trepte de disociere. Pe de altă parte, este de prevăzut că pentru a fi solubili, acești chelați trebuie să fie electroliți — complecși interni de ordin superior —, cu anionul complex. Liganzii care îndeplinesc condițiile arătate provin de la unii acizi, denumiți complexoni [12].

Efectul entropic. Pentru a explica cauza creşterii stabilităţii prin chelatizare, să considerăm doi complecşi în care grupele donoare de electroni să fie identice, de exemplu: $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ şi $[Cu\ en_2]^{2+}$, care disociază astfel:

$$[Cu(NH_3)_4]^{2+} \rightleftharpoons Cu^{2+} + 4NH_3,$$

respectiv:

$$[Cu(H_2N-(CH_2)_2-NH_2)_2]^{2+} \rightleftharpoons Cu^{2+} + 2H_2N-(CH_2)_2-NH_2.$$

Dacă notăm cu K, $\Delta H°$, $\Delta F°$ şi $\Delta S°$ constanta de echilibru, variaţia entalpiei, variaţia energiei libere şi variaţia de entropie, atunci se poate scrie:

$$\Delta F°_{en} = -RT \ln K_{en} = \Delta H°_{en} - T\Delta S_{en}$$

$$\Delta F°_{NH_3} = -RT \ln K_{NH_3} = \Delta H°_{NH_3} - T\Delta S_{NH_3},$$

respectiv $\Delta H°_{en} = T\Delta S°_{en} - RT \ln K_{en}$

şi $\Delta H°_{NH_3} = T\Delta S°_{NH_3} - RT \ln K_{NH_3}.$

Deoarece se formează practic acelaşi tip de legături în cazul ambilor complecşi, se poate considera într-o primă aproximaţie $\Delta H°_{NH_3} = \Delta H°_{en}$. În acest caz se poate scrie:

$$T\Delta S°_{en} - RT \ln K_{en} = T\Delta S_{NH_3} - RT \ln K_{NH_3}$$

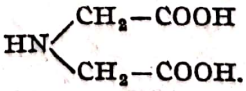
sau:

$$\Delta S°_{en} - \Delta S°_{NH_3} = R \ln \frac{K_{en}}{K_{NH_3}}. \qquad (V.4)$$

Deoarece $K_{en} > K_{NH_3}$, $\Delta S°_{en} > \Delta S°_{NH_3}$ şi, în consecinţă, stabilitatea mai mare a complexului chelatic se datoreşte unei variaţii mai mari a entropiei la formare. Cu alte cuvinte, creşterea stabilităţii chelatului se datoreşte unui *efect entropic* [13].

b. **Despre complexoni** [12]

Se dă denumirea de complexoni acizilor amino-policarboxilici. Cel mai simplu este acidul imino-diacetic:



Complecşii interni pe care-i dau complexonii cu diferiţi cationi se numesc complexonaţi.

În mod cu totul general, un complexon se va nota cu H_nZ, iar anionul cu Z^{n-}, sau simplu cu Z.

Scanned with OKEN Scanner

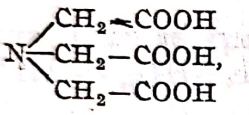
În teoria titrimetriei cu complexoni intervin adeseori reacţiile (în trepte) de formare a complecşilor protonici, după schema:

$$Z^{n-} + H^+ \rightleftharpoons HZ^{(n-1)-},\ HZ^{(n-1)-} + H^+ \rightleftharpoons H_2Z^{(n-2)-} \text{ etc.}$$

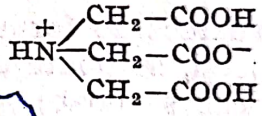
De aceea, este mai uşor să se lucreze cu constantele de formare ale complecşilor protonici K_{H_iZ}, care evident sînt inversele constantelor de disociere ale acidului, numai că şi ordinea va fi inversă. Astfel, K_{HZ} (pentru complexul monoprotonic) va fi inversă constantei de disociere a ultimei trepte, a n-a, acidului H_nZ.

În ultima vreme s-au sintetizat mulţi complexoni, care se deosebesc prin structură şi proprietăţi şi care dau şi complexonaţi (complecşi interni) de diferite stabilităţi. Dintre aceşti complexoni, în practica analitică sînt folosiţi numai cîţiva, şi anume:

1. **Acidul nitrilo-triacetic** [14] care se notează H_3X şi se numeşte şi complexon I. Are următoarea formulă structurală:



respectiv în forma betainică:



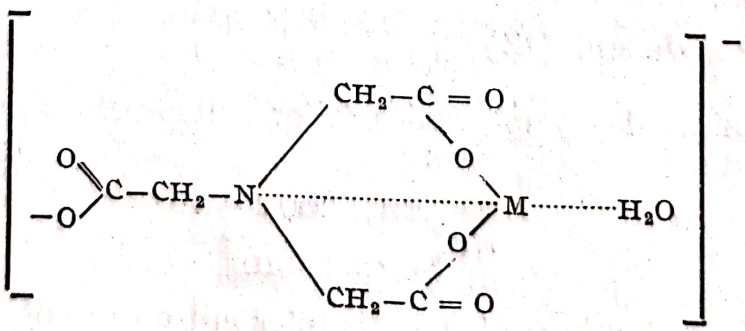
Constantele de formare ale complecşilor protonici sînt:

$$K_{HX^{2-}} = 5{,}37 \cdot 10^9,\ K_{H_2X^-} = 3{,}09 \cdot 10^2 \text{ şi } K_{H_3X} = 7{,}94 \cdot 10.$$

Acidul liber este greu solubil în apă, motiv pentru care nu se foloseşte ca atare, dar sarea sa monosodică NaH_2X, este solubilă. Sarea monosodică se obţine uşor prin adaosul de NaOH la suspensia acidului în apă, pînă la atingerea unui $pH = 2{,}2$, iar sarea disodică, pînă la un $pH \approx 6{,}2$. Cu metalele bivalente formează complexonaţi, conform reacţiei:

$$H_2X^- + M^{2+} \rightleftharpoons MX^- + 2H^+$$

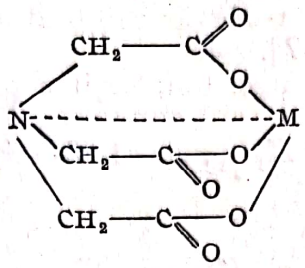
şi care ar avea următoarea structură:



Cu metalele trivalente formează complexonaţi conform reacţiei:

$$H_2X^- + M^{3+} \rightleftharpoons MX + 2H^+$$

și care ar avea următoarea structură:



În ambele cazuri se formează cicluri de cîte cinci atomi, a căror mare stabilitate a fost observată încă de Ciugaev.

În tabela 109 sînt date constantele de stabilitate ale unor complexonați derivînd de la complexonul I [15].

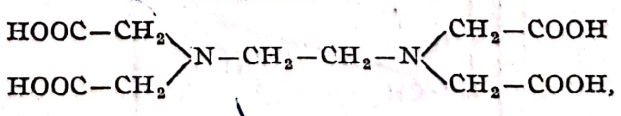
Tabela 109

Constantele de stabilitate ale unor complexonați derivînd de la complexonul I [15]

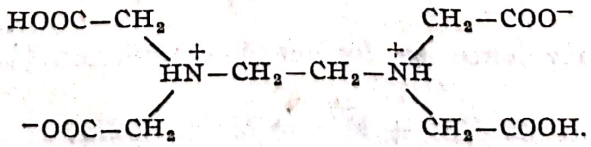
Cationul	Complexonatul	K_{MX}	Cationul	Complexonatul	K_{MX}
Li^+	LiX^{2-}	$1{,}86 \cdot 10^3$	Mn^{2+}	MnX^-	$2{,}75 \cdot 10^7$
Ca^{2+}	CaX^-	$2{,}57 \cdot 10^6$	Co^{2+}	CoX^-	$2{,}40 \cdot 10^{10}$
Sr^{2+}	SrX^-	$9{,}55 \cdot 10^4$	Ni^{2+}	NiX^-	$3{,}39 \cdot 10^{11}$
Ba^{2+}	BaX^-	$6{,}61 \cdot 10^4$	Cu^{2+}	CuX^-	$9{,}12 \cdot 10^{12}$
Mg^{2+}	MgX^-	$2{,}57 \cdot 10^5$	Zn^{2+}	ZnX^-	$4{,}68 \cdot 10^{10}$
Fe^{2+}	FeX^-	$6{,}92 \cdot 10^8$	Pb^{2+}	PbX^-	$2{,}46 \cdot 10^{11}$
Cd^{2+}	CdX^-	$6{,}79 \cdot 10^9$	La^{3+}	LaX	$3{,}02 \cdot 10^{10}$

Metoda complexometrică ce folosește ca reactiv acidul nitrilotriacetic se mai numește și nitrilometrie.

2. **Acidul etilendiamino-tetraacetic** se notează H_4Y și se mai numește complexon II [16]. Are următoarea formulă:



respectiv forma betainică:



Din cauza posibilității de protonizare a azotului din molecula acidului (forma betainică), complexonul II funcționează ca un amfolit a cărui solubilitate va depinde de pH. Într-adevăr solubilitatea sa este minimă la pH = =1,8 (punct izoelectric) [17].

Constantele de formare ale complecșilor protonici sînt:

$$K_{HY^{3-}} = 1{,}82 \cdot 10^{10},\ K_{H_2Y^{2-}} = 1{,}45 \cdot 10^{6},\ K_{H_3Y^{-}} = 4{,}68 \cdot 10^{2}$$

și

$$K_{H_4Y} = 10^{2}.$$

Acidul liber este greu solubil în apă și de aceea nu se folosește ca atare; se lucrează cu sarea sa disodică Na_2H_2Y, care are o largă utilizare în practica analitică. Aceasta se obține ușor prin adaos de NaOH la suspensia apoasă a acidului, pînă la atingerea unui pH = 4,5.

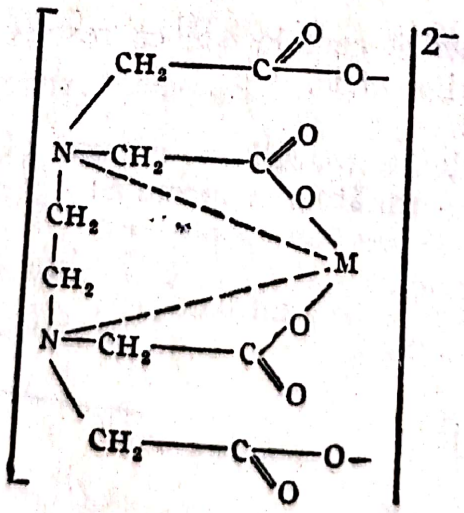
Sarea disodică, adică etilendiamino-tetraacetatul disodic se mai numește și complexon III, versen, versenat de sodiu, trilon B, chelaton, idranal, titriplex, secvestrol, chelaplex III, EDTA etc. În mod prescurtat mai este denumit și „enta" și de aceea metoda complexometrică, în care el este folosit ca reactiv, se mai numește și entametrie.

Se mai dizolvă și în soluțiile acizilor tari, formînd sărurile de amoniu corespunzătoare: H_5Y^{+} și H_6Y^{2+}. Este deci o substanță amfoteră, a cărei solubilitate în apă este minimă la pH = 1,8.

Cu metalele bivalente formează complexonați conform reacției:

$$H_2Y^{2-} + M^{2+} \rightleftharpoons MY^{2-} + 2H^{+}$$

și care ar avea următoarea structură:

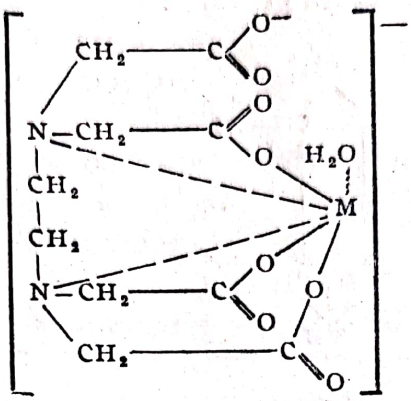


Cu metalele trivalente se formează complexonați conform reacției:

$$H_2Y^{2-} + M^{3+} \rightleftharpoons MY^{-} + 2H^{+}$$

19—54

şi care ar avea următoarea structură:



După cum se observă în toate aceste cazuri, se formează mai multe cicluri pentaatomice, din care cauză aceşti complexonaţi sînt de o mare stabilitate.

În tabela 110 sînt trecute constantele de stabilitate ale unor complexonaţi derivînd de la complexonul III [18].

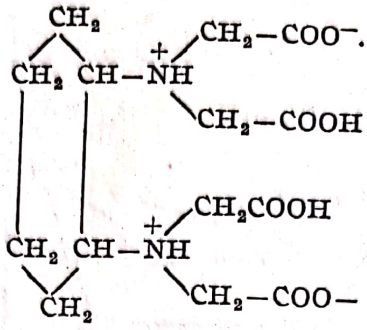
Tabela 110

Constantele de stabilitate ale unor complexonaţi derivînd de la complexonul III [18]

Cationul	Complexonatul	K_{MY}	Cationul	Complexonatul	K_{MY}
Ag^+	AgY^{3-}	$2{,}00\cdot10^{7}$	Hg^{2+}	HgY^{2-}	$6{,}31\cdot10^{21}$
Al^{3+}	AlY^{-}	$1{,}35\cdot10^{16}$	In^{3+}	InY^{-}	$7{,}94\cdot10^{14}$
Ba^{2+}	BaY^{2-}	$5{,}76\cdot10^{7}$	La^{3+}	LaY^{-}	$3{,}16\cdot10^{15}$
Be^{2+}	BeY^{2-}	$1{,}00\cdot10^{17}$	Mg^{2+}	MgY^{2-}	$4{,}90\cdot10^{8}$
Bi^{3+}	BiY^{-}	$8{,}71\cdot10^{27}$	Mn^{2+}	MnY^{2-}	$6{,}71\cdot10^{13}$
Ca^{2+}	CaY^{2-}	$5{,}01\cdot10^{10}$	Ni^{2+}	NiY^{2-}	$4{,}17\cdot10^{18}$
Cd^{2+}	CdY^{2-}	$2{,}88\cdot10^{16}$	Pb^{2+}	PbY^{2-}	$1{,}10\cdot10^{18}$
Ce^{3+}	CeY^{-}	$1{,}12\cdot10^{16}$	Pd^{2+}	PdY^{2-}	$3{,}16\cdot10^{18}$
Co^{2+}	CoY^{2-}	$2{,}04\cdot10^{16}$	Sc^{3+}	ScY^{-}	$1{,}26\cdot10^{23}$
Co^{3+}	CoY^{-}	$5{,}01\cdot10^{40}$	Sr^{2+}	SrY^{2-}	$4{,}27\cdot10^{8}$
Cr^{3+}	CrY^{-}	$1{,}00\cdot10^{23}$	Th^{4+}	ThY	$1{,}59\cdot10^{23}$
$CrOH^{2+}$	$CrOHY^{2-}$	$3{,}98\cdot10^{7}$	Ti^{3+}	TiY^{-}	$5{,}01\cdot10^{17}$
$Cr(OH)_2^{+}$	$Cr(OH)_2Y^{3-}$	$1{,}00\cdot10^{10}$	Ti^{4+}	TiY	$2{,}00\cdot10^{21}$
Cu^{2+}	CuY^{2-}	$6{,}31\cdot10^{18}$	TiO^{2+}	$TiOY^{2-}$	$2{,}00\cdot10^{17}$
Fe^{2+}	FeY^{2-}	$2{,}14\cdot10^{14}$	Tl^{+}	TlY^{3-}	$6{,}31\cdot10^{5}$
Fe^{3+}	FeY^{-}	$1{,}26\cdot10^{25}$	V^{3+}	VY^{-}	$7{,}94\cdot10^{25}$
$FeOH^{2+}$	$FeOHY^{2-}$	$3{,}16\cdot10^{7}$	VO^{2+}	VOY^{2-}	$5{,}89\cdot10^{18}$
$Fe(OH)_2^{+}$	$Fe(OH)_2Y^{3-}$	$2{,}51\cdot10^{9}$	VO_2^{+}	VO_2Y^{3-}	$1{,}18\cdot10^{7}$
Ga^{3+}	GaY^{-}	$2{,}00\cdot10^{20}$	Zn^{2+}	ZnY^{2-}	$3{,}16\cdot10^{16}$
Hf^{4+}	HfY	$1{,}59\cdot10^{19}$	Zr^{4+}	ZrY	$7{,}94\cdot10^{19}$

Scanned with OKEN Scanner

3. Acidul 1,2-ciclohexandiamino-tetraacetic are următoarea structură (forma betainică) și se notează cu H_4T:



Are următoarele constante de stabilitate ale complecșilor protonici:

$$K_{HT^{3-}} = 5{,}01 \cdot 10^{11},\ K_{H_2T^{2-}} = 1{,}32 \cdot 10^{6},\ K_{H_3T^{-}} = 3{,}16 \cdot 10^{3}$$

și

$$K_{H_4T} = 2{,}51 \cdot 10^{2}.$$

Acidul liber este greu solubil în apă, dar sărurile sale de sodiu sînt solubile. Se folosește mai ales sarea sa disodică Na_2H_2T, denumită și complexon IV [19], care se obține ușor prin adaos de NaOH la suspensia apoasă a acidului, pînă la atingerea unui $pH = 4{,}9$.

Formează cu metalele bivalente și trivalente complexonați care au aceeași structură cu cei derivînd de la complexonul III, conform reacțiilor:

$$H_2T^{2-} + M^{2+} \rightleftharpoons MT^{2-} + 2H^{+},$$

respectiv:

$$H_2T^{2-} + M^{3+} \rightleftharpoons MT^{-} + 2H^{+}.$$

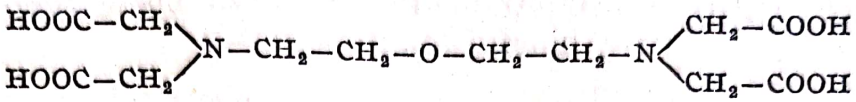
Prescurtat este denumit „chenta" și de aceea metoda complexometrică în care el este utilizat ca reactiv se mai numește și chentametrie.

Constantele de stabilitate ale unor complexonați ai acestui acid sînt trecute în tabela 111 [20]

Este de notat că se pot obține complexonați deosebit de stabili și cu acizi amino-policarboxilici care să conțină mai mult de doi atomi de carbon între cele două grupări aminice, dacă în lanțul dintre cei doi atomi de azot sînt intercalați atomi de oxigen, de sulf, grupa $>N-CH_3$ și care pot forma legături coordinative cu ionul metalic [21].

Din această categorie fac parte următorii doi complexoni.

4. Acidul dietileterdiamintetraacetic se notează H_4D şi are următoarea structură:



Are următoarele constante de stabilitate ale complecşilor protonici [21]:

$K_{HD^{3-}} = 2{,}95 \cdot 10^9$, $K_{H_2D^{2-}} = 6{,}92 \cdot 10^8$, $K_{H_3D^-} = 5{,}70 \cdot 10^2$ şi $K_{H_4D} = 6{,}31 \cdot 10^1$.

Tabela 111

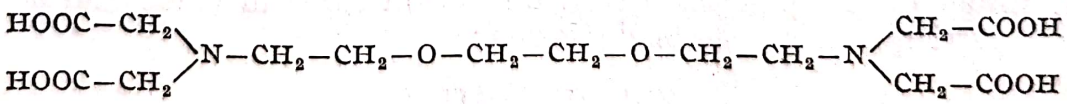
Constantele de stabilitate (log K) **ale unor complexonaţi ai acizilor** H_4T, H_4D, şi H_4E **[20]**

Cationul	Clomplexonatul cu H_4T	Complexonatul cu H_4D	Complexonatul cu H_4E
Ca^{2+}	12,50	10,00	10,97
Mg^{2+}	10,32	8,32	5,21
Sr^{2+}	10,00	9,34	8,10
Ba^{2+}	7,99	8,15	8,00
Co^{2+}	18,92	14,70	12,30
Zn^{2+}	18,67	15,25	12,80
Cd^{2+}	19,23	16,27	16,73
Mn^{2+}	16,78	13,20	12,30
Pb^{2+}	19,68	14,40	14,60
Ni^{2+}	19,40	14,70	13,60
Cu^{2+}	21,30	17,75	17,80
Hg^{2+}	24,30	23,09	23,80

Acidul liber este greu solubil, dar sărurile alcaline sînt solubile. Se foloseşte sub forma sării disodice Na_2H_2D.

Constantele de stabilitate ale unor complexonaţi ai acestui acid sînt trecute în tabela 111 [20].

5. Acidul etilenglicol-bis-(-aminoetileter)-N, N'-tetraacetic se notează H_4E şi are următoarea structură:



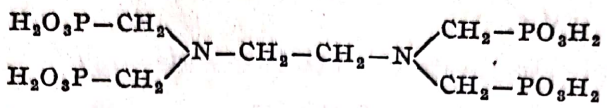
Are următoarele constante de stabilitate ale complecşilor protonici [21]:

$K_{HE^{3-}} = 2{,}70 \cdot 10^9$, $K_{H_2E^{2-}} = 7{,}08 \cdot 10^8$, $K_{H_3E^-} = 4{,}79 \cdot 10^2$ şi $K_{H_4E} = 10^2$

Acidul liber este greu solubil în apă, dar sărurile sale de sodiu sînt solubile. Se foloseşte sub forma sării disodice Na_2H_2E. Constantele de stabilitate ale unor complexonaţi ai acestui acid sînt trecute în tabela 111 [20] Este de remarcat marea deosebire între stabilitatea complecşilor de calciu şi magneziu, ceea ce permite titrarea selectivă a primului în prezenţa ultimului.

Scanned with OKEN Scanner

Trebuie menţionat apoi că grupările carboxil pot fi înlocuite cu grupări fosfonice $-PO_3H_2$, obţinîndu-se acizi aminoalchilpolifosfonici ca de exemplu, acidul etilandiamintetrametilfosfonic (solubil în apă), cu proprietăţi de chelatizare foarte bune [22].



Are următoarele constante de stabilitate ale complecşilor protonici:

$K_{HP^{7-}} = 8{,}92 \cdot 10^{10}$, $K_{H_2P^{6-}} = 1{,}66 \cdot 10^{9}$, $K_{H_3P^{5-}} = 2{,}69 \cdot 10^{7}$, $K_{H_4P^{4-}} = 4{,}27 \cdot 10^{6}$,

$K_{H_5P^{3-}} = 1{,}51 \cdot 10^{6}$, $K_{H_6P^{2-}} = 1{,}12 \cdot 10^{5}$, $K_{H_7P^{-}} = 5{,}25 \cdot 10^{2}$, $K_{H_8P} = 2{,}88 \cdot 10^{1}$.

Pînă în prezent s-au sintetizat mai multe zeci de complexoni, dar dintre aceştia o importanţă analitică o prezintă numai complexonul I, III şi IV. Dintre aceşti trei complexoni, complexonul III are o întrebuinţare extrem de largă în toate domeniile chimiei analitice.

c. Stabilitatea complexonaţilor

Ca oricare complex şi complexonaţii disociază reversibil în soluţie, conform reacţiei:

$$MZ \rightleftharpoons M + Z.$$

(Pentru simplificare, în mod cu totul general, ionul metalic se notează cu M, iar ionul complexonului cu Z, făcîndu-se abstracţie de sarcina electrică).

Ori de cîte ori M sau Z vor fi angajaţi într-o reacţie, echilibrul de disociere se va deplasa spre dreapta şi deci stabilitatea complexonatului va scădea.

1. Influenţa $[H^+]$. Aceasta se manifestă în cazul în care ionul de complexon participă la o reacţie de forma:

$$Z + nH^+ \rightleftharpoons H_nZ.$$

În tabelele 110 şi 111 au fost trecute constantele de stabilitate, respectiv de formare ale unor complexonaţi rezultaţi prin reacţia:

$$M + Z \rightleftharpoons MZ,$$

în absenţa ionilor de H^+ şi pentru care:

$$K_{MZ} = \frac{[MZ]}{[M][Z]}.$$

În prezența ionilor de hidrogen, în soluție există nu numai ionii Z, ci și HZ, H_2Z ... și chiar molecule neutre H_nZ. Ionii Z, HZ, H_2Z, ..., $H_{n-1}Z$ provin din disocierea moleculelor H_nZ, care rezultă în urma reacției:

$$Z + nH^+ \rightleftharpoons H_nZ.$$

Din acest motiv, în expresia constantei de formare a complexonatului, în locul [Z], va trebui considerată suma: $[Z] + [HZ] + \ldots + [H_nZ] = \sum_{i=0}^{n} [H_iZ] = [Z]_H$, astfel încît pentru constanta aparentă de formare $K_{(MZ)_H}$ într-o soluție în care se află ioni H^+, se obține următoarea expresie:

$$K_{(MZ)_H} = \frac{[MZ]}{[M]\,[Z]_H}.$$

Pentru a calcula [Z], considerăm constantele de formare ale complecșilor protonici H_iZ, adică

$$K_{HZ} = \frac{[HZ]}{[H^+][Z]}, \quad K_{H_2Z} = \frac{[H_2Z]}{[H^+]\,[HZ]}, \quad \ldots \quad K_{H_nZ} = \frac{[H_nZ]}{[H^+][H_{n-1}Z]}$$

din care se obține:

$$[HZ] = K_{HZ}[H^+][Z], \quad [H_2Z] = K_{HZ} \cdot K_{H_2Z}[H^+]^2\,[Z]\ldots,$$
$$[H_nZ] = K_{HZ} \cdot K_{H_2Z} \ldots K_{H_nZ}[H^+]^n[Z],$$

încît:

$$\sum_{i=0}^{n} [H_iZ] = [Z] + K_{HZ}\,[H^+][Z] + K_{HZ} \cdot K_{H_2Z}[H^+]^2[Z] + \ldots +$$
$$+ K_{HZ} \cdot K_{H_2Z} \ldots K_{H_nZ}[H^+]^n[Z],$$

adică:

$$\sum_{i=0}^{n} [H_iZ] = [Z]_H = [Z](1 + K_{HZ}[H^+] + K_{HZ} \cdot K_{H_2Z}[H^+]^2 + \ldots$$

$$\ldots + K_{HZ} \cdot K_{H_2Z} \ldots K_{H_nZ}[H^+]^n) = [Z]\left(1 + \sum_{i=1}^{n} [H^+]^i \prod_{i=1}^{i} K_{H_iZ}\right). \qquad (V.5)$$

Dacă se notează:

$$1 + \sum_{i=1}^{n} [H^+]^i \prod_{i=1}^{i} K_{H_iZ} = \alpha_H, \qquad (V.5')$$

se obține:

$$[Z]_H = [Z] \cdot \alpha_H, \qquad (V.6)$$

respectiv:

$$K_{(MZ)_H} = \frac{[MZ]}{[M]\,[Z]_H} = \frac{K_{MZ}}{\alpha_H} \text{ (constanta aparentă).} \qquad (V.7)$$

Se va calcula, de exemplu, α_H într-o soluție în care $[H^+] = 10^{-4}$ pentru complexonații de tipul MY.

$$\alpha_H = 1 + 10^{-4} \cdot 1{,}82 \cdot 10^{10} + (10^{-4})^2 \cdot 1{,}82 \cdot 10^{10} \cdot 1{,}45 \cdot 10^{6} +$$
$$+ (10^{-4})^3 \cdot 1{,}82 \cdot 10^{10} \cdot 1{,}45 \cdot 10^{6} \cdot 4{,}68 \cdot 10^{2} +$$
$$+ (10^{-4})^4 \cdot 1{,}82 \cdot 10^{10} \cdot 1{,}45 \cdot 10^{6} \cdot 4{,}68 \cdot 10^{2} \cdot 10^{2} = 2{,}78 \cdot 10^{8}.$$

Astfel, în soluția de AlY^-, în care pH = 4,

$$K_{(AlY)_H} = \frac{1{,}35 \cdot 10^{16}}{2{,}78 \cdot 10^{8}} = 4{,}85 \cdot 10^{7}.$$

În tabela 112 sînt date valorile α_H pentru complexonul I, complexonul III și 1,2-ciclohexandiaminotetraacetat, în funcție de pH, iar figura 71 cuprinde reprezentarea grafică $\lg \alpha_H = f(p\text{H})$.

Tabela 112

Valorile coeficientului α_H pentru complexonul I, complexonul III și 1,2-ciclohexandiamino-tetraacetat în funcție de pH

pH	Complexonul I		Complexonul III		1, 2- Ciclohexandiamino-tetraacetat	
	α_H	$\lg \alpha_H$	α_H	$\lg \alpha_H$	α_H	$\lg \alpha_H$
0	$1{,}34 \cdot 10^{14}$	14,13	$1{,}51 \cdot 10^{21}$	21,18	$5{,}27 \cdot 10^{23}$	23,72
1	$1{,}49 \cdot 10^{11}$	11,17	$1{,}59 \cdot 10^{17}$	17,20	$5{,}46 \cdot 10^{19}$	19,74
2	$3{,}52 \cdot 10^{8}$	8,55	$3{,}89 \cdot 10^{13}$	13,59	$7{,}41 \cdot 10^{15}$	15,87
3	$7{,}16 \cdot 10^{6}$	6,85	$4{,}27 \cdot 10^{10}$	10,63	$3{,}28 \cdot 10^{12}$	12,52
4	$5{,}54 \cdot 10^{5}$	5,74	$2{,}78 \cdot 10^{8}$	8,44	$8{,}80 \cdot 10^{9}$	9,94
5	$5{,}39 \cdot 10^{4}$	4,73	$2{,}82 \cdot 10^{6}$	6,45	$7{,}32 \cdot 10^{7}$	7,86
6	$5{,}37 \cdot 10^{3}$	3,73	$4{,}47 \cdot 10^{4}$	4,65	$1{,}16 \cdot 10^{6}$	6,06
7	$5{,}38 \cdot 10^{2}$	2,73	$2{,}09 \cdot 10^{3}$	3,32	$5{,}67 \cdot 10^{4}$	4,75
8	$5{,}47 \cdot 10^{1}$	1,74	$1{,}82 \cdot 10^{2}$	2,26	$5{,}08 \cdot 10^{3}$	3,71
9	6,37	0,80	$1{,}93 \cdot 10^{1}$	1,29	$5{,}01 \cdot 10^{2}$	2,70
10	1,54	0,19	2,82	0,45	$5{,}11 \cdot 10^{1}$	1,71
11	1,05	0,02	1,18	0,07	6,01	0,78
12	1,00	0,00	1,00	0,00	1,50	0,18

2. **Influența** $[OH^-]$. În soluția în care concentrația în ioni OH^- este suficient de mare, poate avea loc reacția:

$$MZ + p\text{OH}^- = M(OH)_pZ,$$

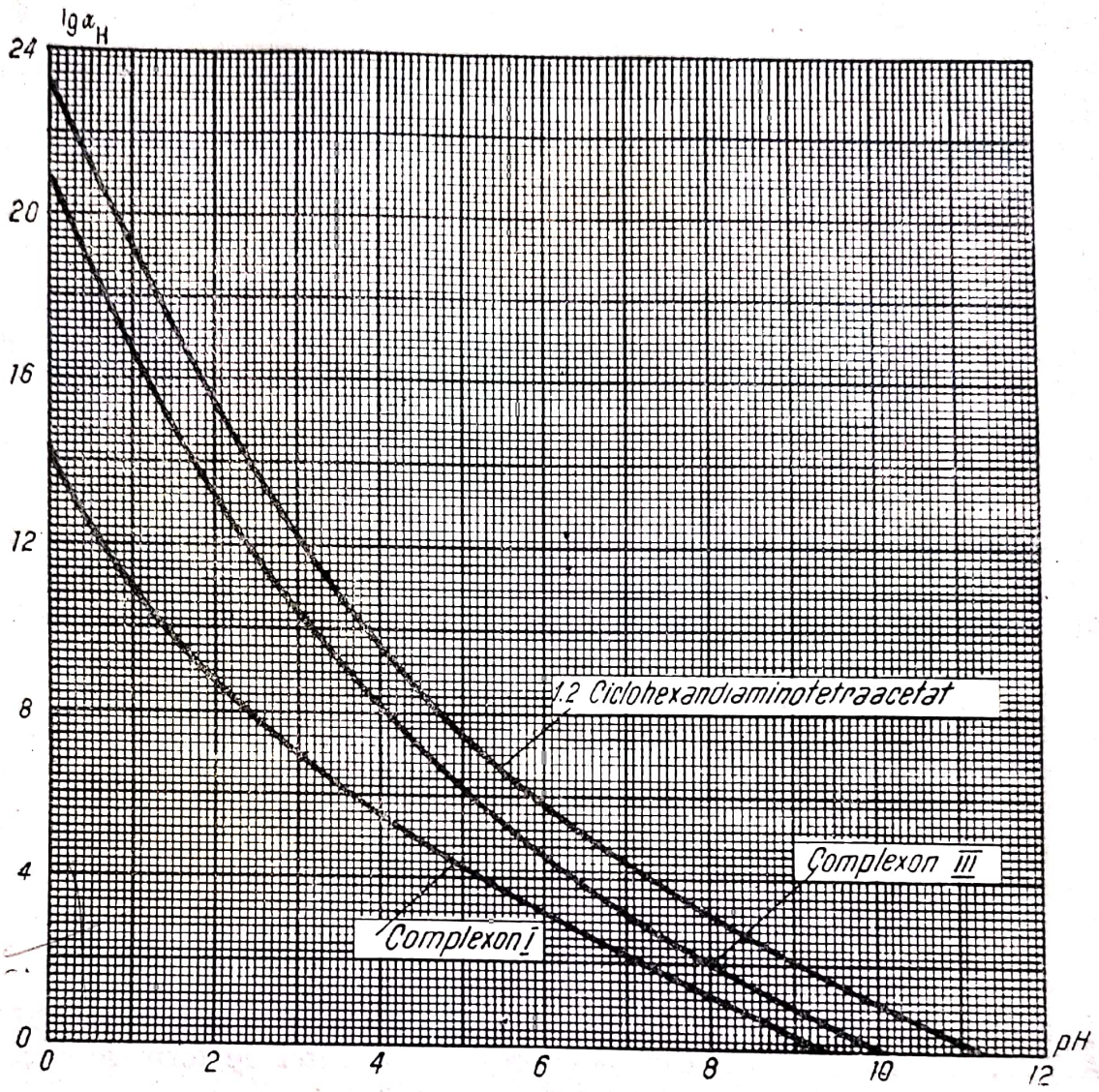


Fig. 71. Dependența dintre lg α_H și pH.

cu formare de hidroxo-complecși, astfel încît stabilitatea complexonatului scade.

În cazul complexonaților colorați, formarea de hidroxo-complecși este însoțită de schimbarea culorii, de exemplu:

$$\underset{\text{violet}}{CrY^-} + OH^- = \underset{\text{albastru}}{CrOHY^{2-}}.$$

În soluții mai concentrate în ioni de OH^-, se pot forma hidroxocomplecși mai bogați în OH^-, iar, final, se poate forma chiar hidroxidul metalic. În cazul de mai sus, de exemplu:

$$CrOHY^{2-} + OH^- = Cr(OH)_2Y^{3-}$$

și

$$Cr(OH)_2Y^{3-} + OH^- = Cr(OH)_3 + Y^{4-}.$$

3. Influența altor complexanți. Dacă în soluția unui complexonat se adaugă un alt complexant A, poate avea loc următoarea reacție:

$$M + nA \rightleftharpoons [MA_n]$$

în funcție de stabilitatea noului complex $[MA_n]$ și de concentrația în A.

Astfel, de exemplu, dacă se adaugă KCN în soluția complexonatului de nichel cu complexonul III (sau de Co^{2+}, Cu^{2+}, Zn^{2+}, Cd^{2+}, Hg^{2+}) va avea loc următoarea reacție:

$$NiY^{2-} + 4CN^- \rightleftharpoons [Ni(CN)_4]^{2-} + Y^{4-}.$$

Complexonații pot fi mult labilizați și în cazul în care complexul care se va forma este mai puțin stabil, dacă noul complexant se adaugă în cantitate mare. Astfel, cu amoniacul poate avea loc următoarea reacție globală:

$$ZnY^{2-} + 4NH_3 \rightleftharpoons [Zn(NH_3)_4]^{2+} + Y^{4-}.$$

Noul complex $[MA_n]$ care se formează va fi disociat în trepte:

$$[MA_n] \rightleftharpoons [MA_{n-1}] + A$$
$$[MA_{n-1}] \rightleftharpoons [MA_{n-2}] + A$$
$$\vdots$$
$$[MA] \rightleftharpoons M + A.$$

În soluția noului complexant deci, există nu numai ioni M, ci și [MA], $[MA_2]$ ... $[MA_n]$. În acest caz în expresia constantei de formare a complexonatului, în locul [M] va trebui să se considere:

$$[M] + [MA] + \ldots [MA_n] = \sum_{i=0}^{n} [MA_i] = [M]_A.$$

Din acest motiv, pentru constanta aparentă de formare $K_{(MZ)_A}$, în soluția în care se află și complexantul A se obține următoarea expresie:

$$K_{(MZ)_A} = \frac{[MZ]}{[Z]\,[M]_A}.$$

Pentru a calcula [M], considerăm constantele de formare ale complecșilor $[MA_i]$, adică

$$K_{MA} = \frac{[MA]}{[A]\,[M]}, \quad K_{MA_2} = \frac{[MA_2]}{[A]\,[MA]}, \quad \ldots \quad K_{MA_n} = \frac{[MA_n]}{[A]\,[MA_{n-1}]},$$

din care se obține:

$$[MA] = K_{MA}[A][M],\quad [MA_2] = K_{MA} \cdot K_{MA_2}[A]^2[M], \ldots, [MA_n] = K_{MA} \cdot K_{MA_2} \ldots K_{MA_n}[A]^n[M],$$

încît

$$\sum_{i=0}^{n} [MA_i] = [M] + K_{MA}[A][M] + K_{MA} \cdot K_{MA_2}[A]^2[M] + \ldots + K_{MA} \cdot K_{MA_2} \ldots K_{MA_n}[A]^n[M],$$

adică:

$$\sum_{i=0}^{n} [MA_i] = [M]_A = [M](1 + K_{MA}[A] + K_{MA} \cdot K_{MA_2}[A]^2 + \ldots + K_{MA} \cdot K_{MA_2} \ldots K_{MA_n}[A]^n) = [M]\left(1 + \sum_{i=1}^{n} [A]^i \prod_{i=1}^{i} K_{MA_i}\right).$$

Dacă se notează: $1 + \sum_{i=1}^{n} [A]^i \prod_{i=1}^{i} K_{MA_i} = \beta_A$, (V.8)

se obține

$$[M]_A = [M] \cdot \beta_A, \quad (V.9)$$

respectiv

$$K_{(MZ)_A} = \frac{[MZ]}{[Z][M]_A} = \frac{K_{MZ}}{\beta_A} \text{ (constanta aparentă)}. \quad (V.10)$$

Se va calcula, de exemplu, β_A în soluția în care $[NH_3] = 10^{-1}$ pentru ZnY^{2-}.

$$K_{ZnA_1} = 2{,}34 \cdot 10^2, \quad K_{ZnA_2} = 2{,}75 \cdot 10^2$$
$$K_{ZnA_3} = 3{,}16 \cdot 10^2, \quad K_{ZnA_4} = 1{,}41 \cdot 10^2$$

$$\beta_{NH_3} = 1 + 10^{-1} \cdot 2{,}34 \cdot 10^2 + (10^{-1})^2 \cdot 2{,}34 \cdot 10^2 \cdot 2{,}75 \cdot 10^2 + (10^{-1})^3 \cdot 2{,}34 \cdot 10^2 \cdot 2{,}75 \cdot 10^2 \cdot 3{,}16 \cdot 10^2 + (10^{-1})^4 \cdot 2{,}3 \cdot 10^2 \cdot 2{,}75 \cdot 10^2 \cdot 3{,}16 \cdot 10^2 \cdot 1{,}41 \cdot 10^2 \cdot = 5{,}58 \cdot 10^4.$$

Prin urmare, în soluția în care $[NH_3] = 10^{-1}$,

$$K_{(ZnY^{2-})_{NH_3}} = \frac{3{,}16 \cdot 10^{16}}{5{,}58 \cdot 10^4} = 5{,}66 \cdot 10^{11}.$$

Dacă în soluţia complexonatului există atît ioni H^+ cît şi complexant auxiliar, evident că pentru constanta aparentă de formare a complexonatului, $K_{(MZ)_{H,A}}$, va rezulta expresia:

$$K_{(MZ)_{H,A}} = \frac{[MZ]}{[M]_A[Z]_H} = \frac{K_{MZ}}{\alpha_H \beta_A} \text{ (constanta aparentă).} \qquad (V.11)$$

Fie de exemplu soluţia în care:

$$[NH_3] = 10^{-1}(\beta_A = 5{,}58 \cdot 10^4) \text{ şi } pH = 10(\alpha_H = 2{,}82)$$

(o soluţie tampon de $NH_3 + NH_4Cl$). În acest caz,

$$K_{(ZnY^{2-})_{H,NH_3}} = \frac{3{,}16 \cdot 10^{16}}{2{,}72 \cdot 5{,}58 \cdot 10^4} = 2{,}01 \cdot 10^{11}.$$

În tabela 113 se dau valorile β şi lg β pentru unii complecşi cu amoniacul (β_{NH_3} şi lg β_{NH_3}).

Tabela 113

Valorile coeficientului β şi lg β pentru unii complecşi cu amoniacul (β_{NH_3})

p_{NH_3}	$[Cu(NH_3)_4]^{2+}$		$[Ni(NH_3)_6]^{2+}$		$[Co(NH_3)_6]^{2+}$		$[Cd(NH_3)_4]^{2+}$		$[Zn(NH_3)_4]^{2+}$	
	β_{NH_3}	lg β_{NH_3}	β_{NH_3}	lg β_{NH_3}	β_{NH_3}	lg β_{NH_3}	β_{NH_3}	lg β_{NH_3}	β_{NH_3}	lg β_{NH_3}
0	$1{,}20 \cdot 10^{13}$	13,08	$2{,}59 \cdot 10^8$	8,1	$3{,}07 \cdot 10^5$	5,49	$3{,}62 \cdot 10^6$	6,56	$5{,}06 \cdot 10^8$	8,70
1	$1{,}22 \cdot 10^9$	9,08	$7{,}47 \cdot 10^3$	3,87	$8{,}14 \cdot 10^1$	1,91	$1{,}14 \cdot 10^3$	3,06	$5{,}58 \cdot 10^4$	4,74
2	$1{,}96 \cdot 10^5$	5,29	$1{,}47 \cdot 10^1$	1,16	2,33	0,04	7,69	0,89	$1{,}57 \cdot 10^1$	1,19
3	$1{,}72 \cdot 10^2$	2,23	1,53	0,18	1,10	0,00	1,35	0,13	1,18	0,07
4	3,57	0,55	1,04	0,01	1,00	0,00	1,03	0,01	1,01	0,00
5	1,18	0,07	1,00	0,00	1,00	0,00	1,00	0,00	1,00	0,00
6	1,00	0,00	1,00	0,00	1,00	0,00	1,00	0,00	1,00	0,00

4. **Influenţa anionilor,** care pot precipita cationul se manifestă numai atunci cînd se atinge produsul de solubilitate al precipitatului. Astfel de exemplu, din soluţia de ZnY^{2-}, va precipita ZnS la un adaos de Na_2S.

În general, aşa după cum s-a mai spus, adaosul oricărei substanţe care poate reacţiona fie cu ionul metalic, fie cu anionul complexant, descompune complexonatul.

d. Curba de titrare complexometrică

1. **Titrarea cationilor cu complexoni** ($M + Z \rightleftharpoons MZ$). Pînă la punctul de echivalenţă, [M] se calculează în funcţie de cantitatea de complexon adăugat. Foarte aproape însă de punctul de echivalenţă nu se mai poate

Dacă în soluţia complexonatului există atît ioni H^+ cît şi complexant auxiliar, evident că pentru constanta aparentă de formare a complexonatului, $K_{(MZ)_{H,A}}$, va rezulta expresia:

$$K_{(MZ)_{H,A}} = \frac{[MZ]}{[M]_A[Z]_H} = \frac{K_{MZ}}{\alpha_H \beta_A} \text{ (constanta aparentă).} \qquad (V.11)$$

Fie de exemplu soluţia în care:

$$[NH_3] = 10^{-1} (\beta_A = 5{,}58 \cdot 10^4) \text{ şi } pH = 10 (\alpha_H = 2{,}82)$$

(o soluţie tampon de $NH_3 + NH_4Cl$). În acest caz,

$$K_{(ZnY^{2-})_{H,NH_3}} = \frac{3{,}16 \cdot 10^{16}}{2{,}72 \cdot 5{,}58 \cdot 10^4} = 2{,}01 \cdot 10^{11}.$$

În tabela 113 se dau valorile β şi lg β pentru unii complecşi cu amoniacul (β_{NH_3} şi lg β_{NH_3}).

Tabela 113

Valorile coeficientului β şi lg β pentru unii complecşi cu amoniacul (β_{NH_3})

p_{NH_3}	$[Cu(NH_3)_4]^{2+}$		$[Ni(NH_3)_6]^{2+}$		$[Co(NH_3)_6]^{2+}$		$[Cd(NH_3)_4]^{2+}$		$[Zn(NH_3)_4]^{2+}$	
	β_{NH_3}	lg β_{NH_3}	β_{NH_3}	lg β_{NH_3}	β_{NH_3}	lg β_{NH_3}	β_{NH_3}	lg β_{NH_3}	β_{NH_3}	lg β_{NH_3}
0	$1{,}20 \cdot 10^{13}$	13,08	$2{,}59 \cdot 10^8$	8,1	$3{,}07 \cdot 10^5$	5,49	$3{,}62 \cdot 10^6$	6,56	$5{,}06 \cdot 10^8$	8,70
1	$1{,}22 \cdot 10^9$	9,08	$7{,}47 \cdot 10^3$	3,87	$8{,}14 \cdot 10^1$	1,91	$1{,}14 \cdot 10^3$	3,06	$5{,}58 \cdot 10^4$	4,74
2	$1{,}96 \cdot 10^5$	5,29	$1{,}47 \cdot 10^1$	1,16	2,33	0,04	7,69	0,89	$1{,}57 \cdot 10^1$	1,19
3	$1{,}72 \cdot 10^2$	2,23	1,53	0,18	1,10	0,00	1,35	0,13	1,18	0,07
4	3,57	0,55	1,04	0,01	1,00	0,00	1,03	0,01	1,01	0,00
5	1,18	0,07	1,00	0,00	1,00	0,00	1,00	0,00	1,00	0,00
6	1,00	0,00	1,00	0,00	1,00	0,00	1,00	0,00	1,00	0,00

4. **Influenţa anionilor,** care pot precipita cationul se manifestă numai atunci cînd se atinge produsul de solubilitate al precipitatului. Astfel de exemplu, din soluţia de ZnY^{2-}, va precipita ZnS la un adaos de Na_2S.

În general, aşa după cum s-a mai spus, adaosul oricărei substanţe care poate reacţiona fie cu ionul metalic, fie cu anionul complexant, descompune complexonatul.

d. Curba de titrare complexometrică

1. **Titrarea cationilor cu complexoni** ($M + Z \rightleftharpoons MZ$). Pînă la punctul de echivalenţă, [M] se calculează în funcţie de cantitatea de complexon adăugat. Foarte aproape însă de punctul de echivalenţă nu se mai poate

neglija [M] din complex și astfel va trebui să se ia : $[M]_{total} = [M]_{netitrat} + [M]_{complex} = b + x$. În acest caz,

$$K_{MZ} = \frac{[MZ]}{(b+x)x} = \frac{c}{(b+x)x},$$

respectiv :

$$K_{MZ} \cdot x^2 + K_{MZ} \cdot bx - c = 0,$$

de unde :

$$x = -\frac{b}{2} + \sqrt{\frac{b^2}{4} + \frac{c}{K_{MZ}}} = [M]_{complex} \qquad (V.12)$$

Așadar $pM = -\lg (b + x)$.

La punctul de echivalență, în soluție există numai MZ, astfel încît [M] = [Z] și, din expresia constantei de formare,

$$K_{MZ} = \frac{[MZ]}{[M][Z]} = \frac{[MZ]}{[M]^2},$$

rezultă :

$$[M] = \sqrt{\frac{[MZ]}{K_Z}}. \qquad (V.13)$$

Foarte aproape după puctul de echivalență, nu se poate neglija [Z] din complex și astfel va trebui să se ia $[Z]_{total} = [Z]_{exces} + [Z]_{complex} = a + y$. În acest caz, $K_{MZ} = \frac{[MZ]}{y(a+y)} = \frac{c}{y(a+y)}$, respectiv $K_{MZ} \cdot y^2 + K_{MZ} \cdot ay - c = 0$, de unde :

$$y = -\frac{a}{2} + \sqrt{\frac{a^2}{4} + \frac{c}{K_{MZ}}}. \qquad (V.14)$$

Deci :

$$K_{MZ} = \frac{[MZ]}{[M][Z]_{total}} = \frac{c}{[M][Z]_{total}},$$

de unde :

$$[M] = \frac{1}{K_{MZ}} \cdot \frac{c}{[Z]_{total}}. \qquad (V.15)$$

Mult după punctul de echivalență, va exista un exces mai mare de complexon și din expresia constantei de formare a complexonatului rezultă :

$$[M] = \frac{1}{K_{MZ}} \cdot \frac{[MZ]}{[Z]_{exces}}. \qquad (V.15')$$

Scanned with OKEN Scanner

Se va calcula acum curba de titrare $Mg^{2+} + H_2Y^{2-}$. Inițial, $[Mg^{2+}] = 10^{-1}$, $pMg = 1$ și se titrează cu H_2Y^{2-} de concentrație tot $10^{-1}m$. Deoarece $K_{MgY^{2-}} = 4{,}9 \cdot 10^8$ și cum la $pH = 10$, $\alpha_H = 2{,}82$, rezultă că:

$$K_{(MgY)_H} = \frac{4{,}9 \cdot 10^8}{2{,}28} = 1{,}74 \cdot 10^8.$$

Pentru 10% reactiv adăugat, $[Mg^{2+}] = 8{,}18 \cdot 10^{-2}$ și $pMg = 1{,}09$. Pentru 99,9% reactiv adăugat, $[MgY^{2-}] = c = 5 \cdot 10^{-2}$, $b = 5 \cdot 10^{-5}$ și $x = 5{,}3 \cdot 10^{-6}$. Deci:

$[Mg^{2+}]_{total} = b + x = 5 \cdot 10^{-5} + 5{,}3 \cdot 10^{-6} = 5{,}53 \cdot 10^{-6}$ și $pMg = 4{,}26$. La 100%, reactiv adăugat:

$$[Mg^{2+}] = \sqrt{\frac{[MgY^{2-}]}{K_{MgY}}} = \sqrt{\frac{5 \cdot 10^{-2}}{1{,}74 \cdot 10^8}} = 1{,}71 \cdot 10^{-5} \text{ și } pMg = 4{,}77.$$

Pentru 100,1% reactiv adăugat:

$$[MgY^{2-}] = c = 5 \cdot 10^{-2},\ a = 5 \cdot 10^{-5} \text{ și } y = 5{,}3 \cdot 10^{-6}.$$

Deci:

$$[H_2Y^{2-}]_{total} = 5 \cdot 10^{-5} + 5{,}3 \cdot 10^{-6} = 5{,}53 \cdot 10^{-5}$$

și astfel:

$$[Mg^{2+}] = \frac{1}{1{,}74 \cdot 10^8} \cdot \frac{5 \cdot 10^{-2}}{5{,}53 \cdot 10^{-5}} = 5{,}25 \cdot 10^{-6}, \text{ iar } pMg = 5{,}28.$$

Pentru 101% reactiv adăugat:

$$[H_2Y^{2-}] = 4{,}98 \cdot 10^{-4},\ [MgY^{2-}] = 4{,}98 \cdot 10^{-2}$$

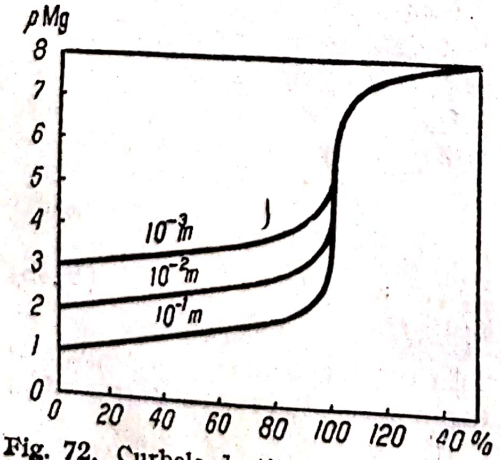


Fig. 72. Curbele de titrare ale Mg^{2+} cu H_2Y^{2-} la $pH = 10$.

și

$$[Mg^{2+}] = \frac{1}{K_{MgY^{2-}}} \cdot \frac{[MgY^{2-}]}{[H_2Y^{2-}]} = \frac{1}{1{,}74 \cdot 10^8} \cdot \frac{4{,}98 \cdot 10^{-2}}{4{,}98 \cdot 10^{-4}} = 5{,}81 \cdot 10^{-7},$$

iar:

$$pMg = 6{,}24.$$

În tabela 114 sînt trecute valorile pMg pentru diferite momente ale titrării unei soluții de Mg^{2+} cu complexon III, iar în figura 72 sînt reprezentate curbele de titrare corespunzătoare.

Tabela 114

Valorile pMg la titrarea Mg^{2+} cu H_2Y^{2-} pentru diferite concentraţii şi la pH = 10 (K_{MgY} = 1,74 · 10^8)

$[Mg^{2+}]$ iniţial	pMg										
	0%	10%	50%	90%	99%	99,9%	100%	100,1%	101%	110%	150%
10^{-1} m	1,00	1,09	1,48	2,28	3,30	4,26	4,77	5,28	6,24	7,24	7,94
10^{-2} m	2,00	2,09	2,48	3,28	4,30	5,07	5,27	5,47	6,24	7,24	7,94
10^{-3} m	3,00	3,09	3,48	4,28	5,30	5,73	5,77	5,81	6,24	7,24	7,94

În tabela 115 sînt trecute valorile ΔpMg în jurul punctului de echivalenţă pentru precizia de ± 1 % şi ± 0,1% la titrarea Mg^{2+} cu H_2Y^{2-}, la pH = 10.

Tabela 115

Valorile ΔpMg în jurul punctului de echivalenţă la titrarea Mg^{2+} cu H_2Y^{2-} la pH = 10

$[Mg^{2+}]$ iniţial	ΔpMg	
	e = ±1%	e = ± 0,1 %
$10^{-1}m$	2,94	1,02
$10^{-2}m$	1,94	0,40
$10^{-3}m$	0,94	0,08

Fie acum titrarea $Mg^{2+} + H_2Y^{2-}$ la pH = 9, pentru care α_H = 19,3 şi la pH = 8, pentru care $\alpha_H = 1{,}82 \cdot 10^2$.

$$p\text{H} = 9,\ K_{MgY^{2-}} = \frac{4{,}9 \cdot 10^8}{19{,}3} = 2{,}53 \cdot 10^7.$$

şi la pH = 8,00,

$$K_{MgY^{2-}} = \frac{4{,}9 \cdot 10^8}{1{,}82 \cdot 10^2} = 2{,}69 \cdot 10^6.$$

În tabela 116 sînt date valorile pMg la titrarea unei soluţii de Mg^{2+} de concentraţie 10^{-1} m la pH = 10, pH = 9 şi pH = 8, iar în figura 73 sînt reprezentate curbele de titrare corespunzătoare.

Tabela 116

Valorile pMg la titrarea Mg^{2+} în concentraţie 10^{-1} m cu H_2Y^{2-} pentru diferite valori ale pH-ului

pH	pMg										
	0%	10%	50%	90%	99%	99,9%	100%	100,1%	101%	110%	150%
10	1,00	1,09	1,48	2,28	3,30	4,26	4,77	5,28	6,24	7,24	7,94
9	1,00	1,09	1,48	2,28	3,30	4,12	4,35	4,58	5,40	6,40	7,40
8	1,00	1,09	1,48	2,28	3,27	3,79	3,87	3,95	4,47	5,47	6,47

Scanned with OKEN Scanner

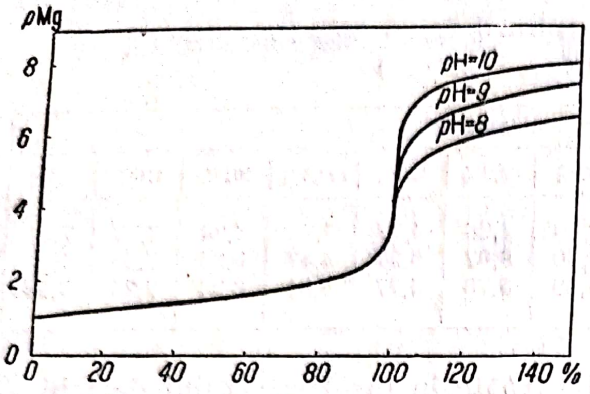


Fig. 73. Curbele de titrare ale Mg^{2+} în concentrație $10^{-1}m$ cu H_2Y^{2-}.

Tabela 117

Valorile ΔpMg în jurul punctului de echivalență la titrarea Mg^{2+} în concentrație $10^{-1}m$, cu H_2Y^{2-} în funcție de pH

pH	ΔpMg	
	$e = \pm 1\%$	$e = \pm 0{,}1\%$
10	2,94	1,02
9	2,10	0,46
8	1,20	0,16

În tabela 117 sînt trecute valorile ΔpMg în jurul punctului de echivalență pentru eroarea de $\pm$ 1% și $\pm$ 0,1% la titrarea Mg^{2+} în concentrație $10^{-1}\,m$ cu H_2Y^{2-}, în funcție de pH.

În tabela 118 sînt date valorile pM corespunzătoare pentru unele momente ale titrării diferiților cationi de concentrație $10^{-2}\,m$ cu complexonul Z, iar în figura 74 sînt reprezentate curbele de titrare corespunzătoare.

În tabela 119 sînt cuprinse variațiile de pM în jurul punctului de echivalență ΔpM, pentru preciziile $\pm$ 1 % și $\pm$ 0,1% la titrarea diferiților cationi metalici.

Cu ajutorul datelor din tabela 119 se alcătuiesc graficele din figurile 75 și 76 care permit aflarea valorii ΔpM în funcție de concentrația cationului ($-\lg c = pc$) și de constanta aparentă de formare $K_{(MZ)_{ap}}$. Dacă complexonatul ce se formează are o altă constantă aparentă de formare decît una din valorile de pe grafic, valoarea ΔpM se va obține prin interpolare grafică liniară.

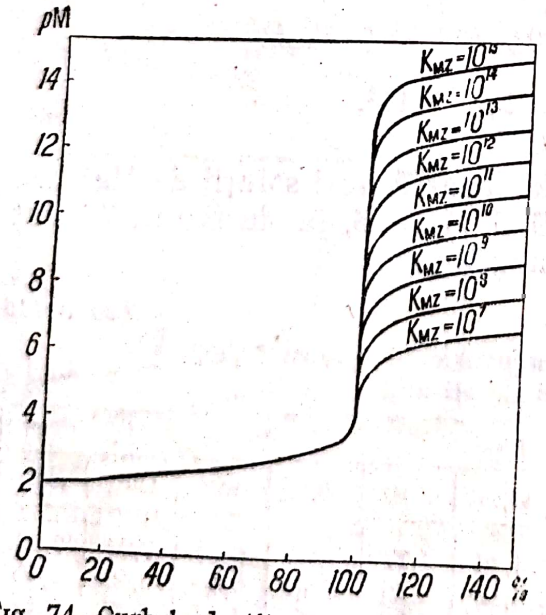


Fig. 74. Curbele de titrare cu complexon Z ale cationilor în concentrație $10^{-2}\,m$

Să considerăm astfel titrarea $Zn^{2+} + H_2Y^{2-}$ la pH = 5 (adaos de urotropină) (p. 584) considerînd $[Zn^{2+}] = 2 \cdot 10^{-2}$. Din tabela 112 reise că la pH = 5, în cazul complexonului III, $\alpha_H = 2{,}82 \cdot 10^6$, astfel încît $K_{(MZ)_{ap}} = 3{,}16 \cdot 10^{16}/2{,}82 \cdot 10^6 = 1{,}12 \cdot 10^{10}$. Cum $pc = -\lg 2 \cdot 10^{-2} = 1{,}70$, ΔpZn = 4,10. La punctul de echivalență $[ZnY^{2-}] = \frac{2 \cdot 10^{-2}}{2} = 10^{-2}$ (presupunem că se titrează cu com-

Tabela 118

Valorile pM corespunzătoare unor momente ale titrării diferiților cationi în concentrație $10^{-2}m$ cu complexonul Z de concentrație $10^{-2}m$.

K_{MZ}	pM											
	0%	10%	20%	50%	90%	99%	99,9%	100%	100,1%	101%	110%	150%
10^{7}	2,00	2,09	2,18	2,48	3,28	4,23	4,60	4,65	4,70	5,07	6,00	6,70
10^{8}	2,00	2,09	2,18	2,48	3,28	4,29	5,00	5,15	5,30	6,01	7,00	7,70
10^{9}	2,00	2,09	2,18	2,48	3,28	4,30	5,23	5,65	6,07	7,00	8,00	8,70
10^{10}	2,00	2,09	2,18	2,48	3,28	4,30	5,29	6,15	7,01	8,00	9,00	9,70
10^{11}	2,00	2,09	2,18	2,48	3,28	4,30	5,30	6,65	8,00	9,00	10,00	10,70
10^{12}	2,00	2,09	2,18	2,48	3,28	4,30	5,30	7,15	9,00	10,00	11,00	11,70
10^{13}	2,00	2,09	2,18	2,48	3,28	4,30	5,30	7,65	10,00	11,00	12,00	12,70
10^{14}	2,00	2,09	2,18	2,48	3,28	4,30	5,30	8,15	11,00	12,00	13,00	13,70
10^{15}	2,00	2,09	2,18	2,48	3,28	4,30	5,30	8,65	12,00	13,00	14,00	14,70

Tabela 119

K_{MZ}	ΔpM							
	$e = \pm 1\%$				$e = \pm 0{,}1\%$			
	$1\ m$	$10^{-1}\ m$	$10^{-2}\ m$	$10^{-3}\ m$	$1\ m$	$10^{-1}\ m$	$10^{-2}\ m$	$10^{-3}\ m$
10^{13}	8,70	7,70	6,70	5,70	6,70	5,70	4,70	3,70
10^{12}	7,70	6,70	5,70	4,70	5,70	4,70	3,70	2,70
10^{11}	6,70	5,70	4,70	3,70	4,70	3,70	2,70	1,70
10^{10}	5,70	4,70	3,70	2,70	3,70	2,70	1,72	0,84
10^{9}	4,70	3,70	2,70	1,70	2,70	1,72	0,84	0,30
10^{8}	3,70	2,70	1,72	0,84	1,72	0,84	0,30	0,10
10^{7}	2,70	1,72	0,84	0,30	0,84	0,30	0,10	0,04
10^{6}	1,72	0,84	0,30	0,10	0,30	0,10	0,04	0,00
10^{5}	0,84	0,30	0,10	0,04	0,10	0,04	0,00	0,00

Scanned with OKEN Scanner

plexon III de concentraţie tot $2 \cdot 10^{-2}$, *m*) astfel încît după formula (V. 13):

$$[Zn^{2+}]_{100\%} = \sqrt{\frac{10^{-2}}{1{,}12 \cdot 10^{10}}} = 9{,}45 \cdot 10^{-7} \text{ şi } (pZn)_{100\%} = 6{,}02$$

Indicatorul trebuie să-şi schimbe deci culoarea între $(pZn)_{99\%} = 6{,}02 - \frac{4{,}10}{2} = 3{,}97$ şi $(pZn)_{101\%} = 6{,}02 + \frac{4{,}10}{2} = 8{,}07$.

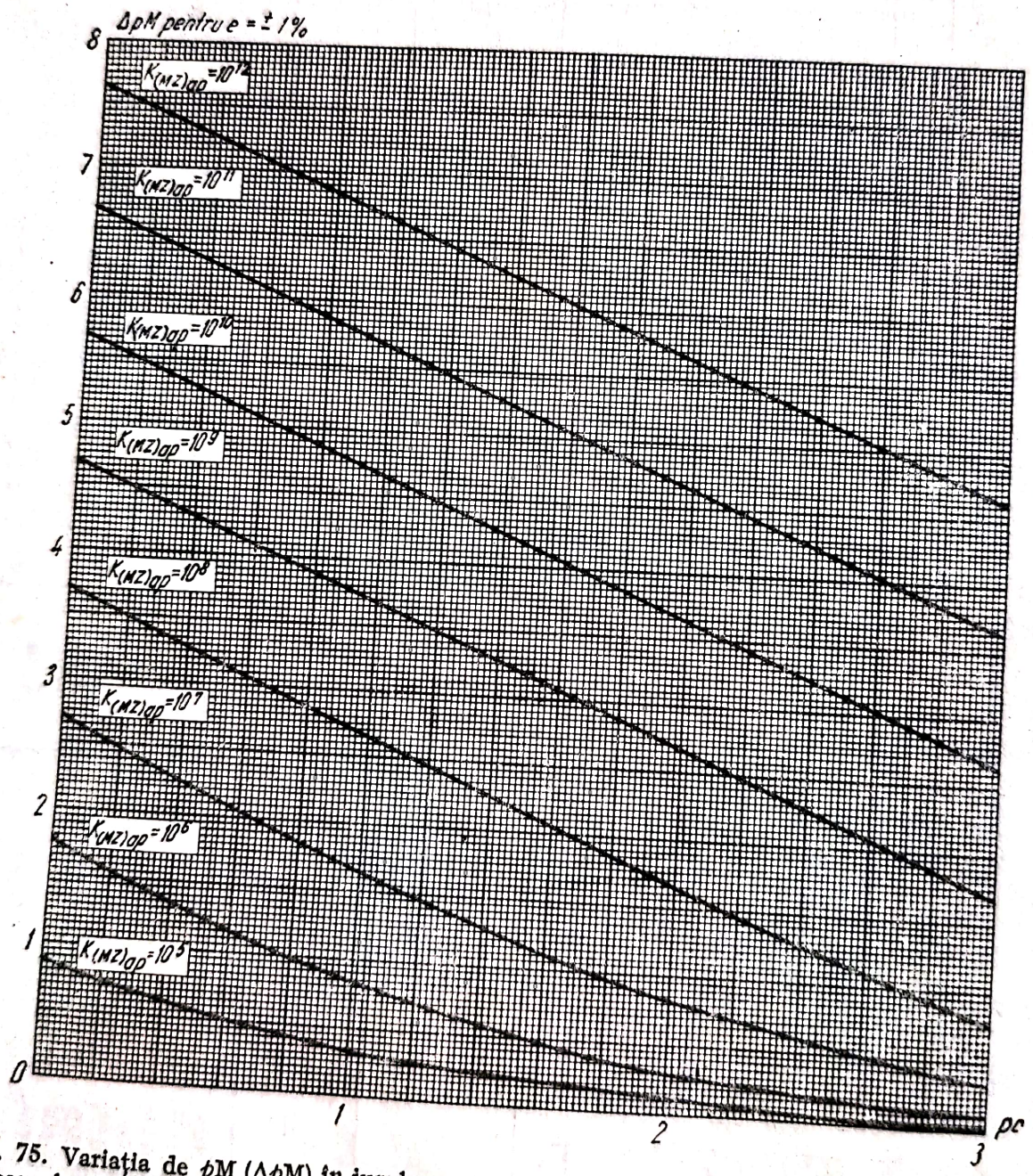


Fig. 75. Variaţia de *p*M (Δ*p*M) în jurul punctului de echivalenţă la titrarea diferiţilor cationi cu complexon III, pentru o precizie de ±1%, în funcţie de constantele aparente de formare ale complexonaţilor respectivi şi de $-\lg c = pc$.

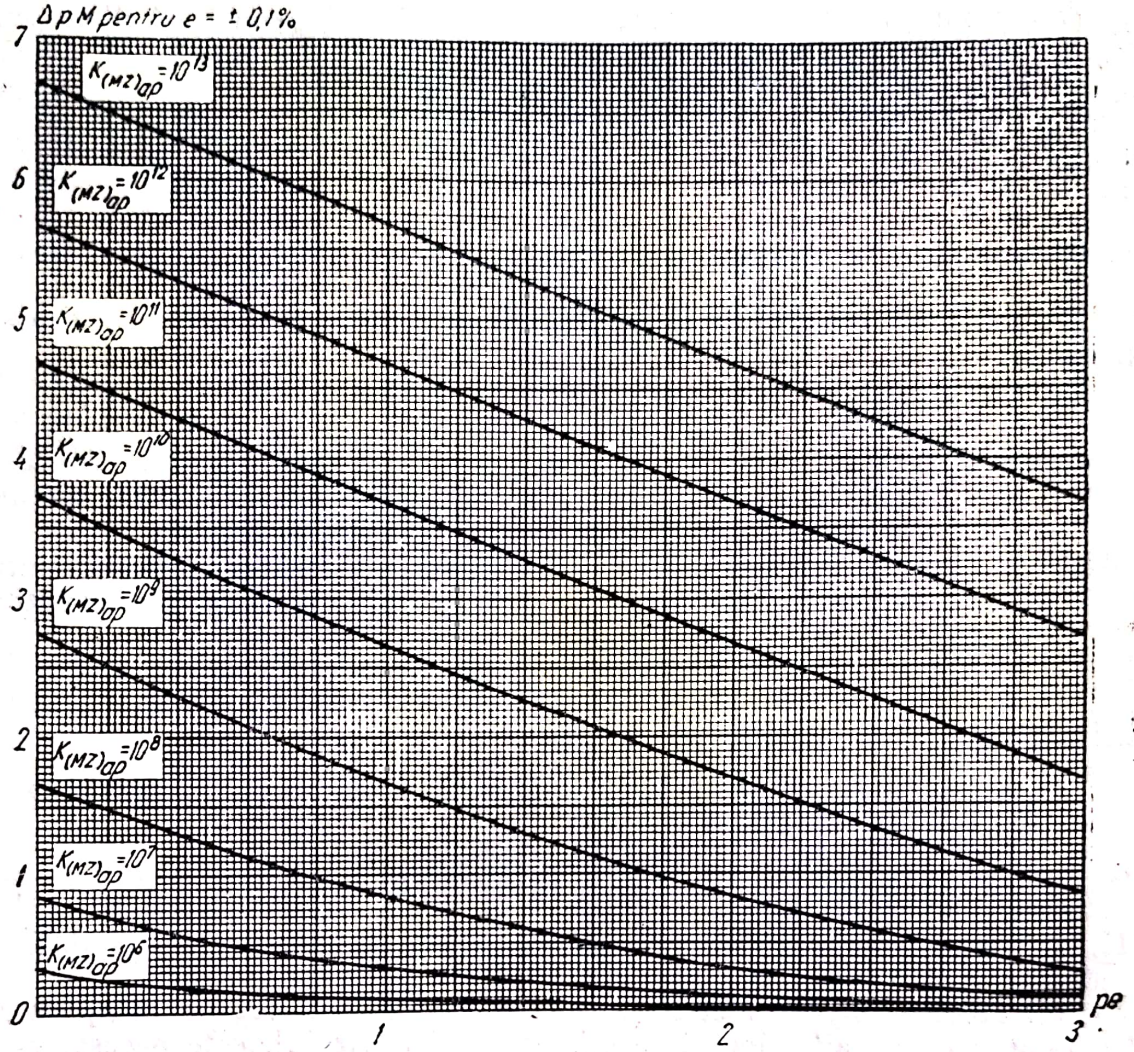


Fig. 76. Variaţia de pM (ΔpM) în jurul punctului de echivalenţă la titrarea diferiţilor cationi cu complexon III, pentru o precizie de $\pm 0{,}1\%$, în funcţie de constantele aparente de formare ale complexonaţilor respectivi şi de $-\lg c = pc$.

2. Titrarea complexonilor cu soluţiile cationilor. ($Z + M \rightleftharpoons MZ$). Uneori nu se poate titra direct cationul cu soluţia unui complexon. În acest caz, soluţiei de cation i se adaugă un exces din soluţia de complexon, care urmează să fie apoi retitrat (titrare indirectă).

Toate consideraţiile expuse la titrarea cationilor cu complexoni sînt strict valabile şi în acest caz. Pentru calculul lui pM, înainte de punctul de echivalenţă, la titrarea $Z + M \rightleftharpoons MZ$, se folosesc consideraţiile de după punctul de echivalenţă de la titrarea $M + Z \rightleftharpoons MZ$ şi invers. Curba de titrare va fi orientată invers, adică de la valori mari pentru pM către valori mai mici.

Datele din tabela 118 sînt valabile în sensul următor: valorile pM pentru 101%, vor fi egale pentru 99% reactiv adăugat, iar cele pentru 100,1% din tabelă vor fi valabile pentru 99,9% soluţie de cation M adăugat în soluţia de complexon.

Din datele cuprinse în tabelele 115, 117 şi 119 precum şi din figurile 72, 73, 74, 75 şi 76 reiese că variaţia de pM ($\triangle pM$) în jurul punctului de echivalenţă, adică precizia titrării, va fi cu atît mai mare cu cît concentraţia cationului, respectiv a complexonului, şi stabilitatea complexonatului vor fi mai mari.

Indicarea sfîrşitului titrării în titrimetria cu complexoni

— Indicatori reactivi de cationi (indicatori metalocromici sau complexometrici).

Din cauza formării complexului într-o singură treaptă — pe de o parte —, şi a marii stabilităţi a majorităţii complexonaţilor pe de altă parte, în jurul punctului de echivalenţă apar în general variaţii mari de pM. Din acest motiv, în titrimetria cu complexoni se folosesc mulţi indicatori metalici, care permit o uşoară şi precisă sesizare a sfîrşitului titrării.

Mecanismul de funcţionare al unui asemenea indicator complexometric, la titrarea cationilor cu complexoni, se poate reprezenta în modul următor:

— La adaosul indicatorului în soluţia de cation M:

$$M + I \rightleftharpoons MI. \qquad (1)$$

Între timp are loc reacţia de titrare:

$$M + Z \rightleftharpoons MZ.$$

— Cu excesul de complexon Z:

$$MI + Z = MZ + I. \qquad (2)$$

Aşadar, culoarea se va schimba de la aceea caracteristică moleculelor MI, la aceea caracteristică indicatorului liber, I. Are loc deci o indicare a sfîrşitului titrării fără consum de reactiv (titrant) (p. 326).

Indicatorii complexometrici formează cu cationul tot un complex MI, dar pentru ca să aibă loc şi reacţia (2), adică virajul, este necesar ca în condiţiile de lucru, stabilitatea complexului MI să fie mai mică decît stabilitatea complexonatului MZ, care rezultă prin titrare. Chiar dacă această condiţie este îndeplinită pentru un viraj net, mai este necesar ca atît reacţia (2) cît şi reacţia (1) să se petreacă cu viteză mare.

Aproape de punctul de echivalenţă cînd [M] scade la locul de cădere a soluţiei de Z poate avea loc şi reacţia (2), care determină apariţia de molecule I. Este necesar ca indicatorul I care se formează în aceste condiţii să reacţioneze cu viteză mare cu M — conform reacţiei (1) — pentru că numai în acest caz schimbarea de culoare devine reversibilă.

Pentru a se obţine un viraj net al indicatorului, deci pentru o sesizare uşoară a punctului de echivalenţă, este necesar să fie îndeplinite următoarele condiţii [23]:

$$\frac{K_{MZ}}{K_{MI}} \geqslant 10^4 \quad \text{şi} \quad K_{MI} \geqslant 10^4.$$

Unii indicatori complexometrici sînt şi indicatori de pH. De asemenea, şi unii compuşi chelatici MI îşi schimbă culoarea în funcţie de pH (p. 135),

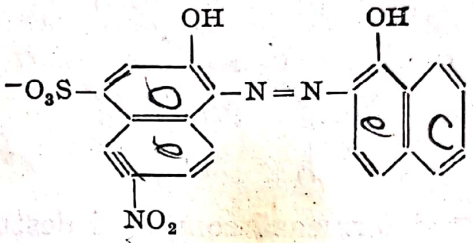
În reacţia de titrare cu un complexon (H_2X^-, H_2Y^{2-}, H_2T^{2-}):

$$M^{2+} + H_2Y^{2-} \rightleftharpoons MY^{2-} + 2H^+,$$

rezultă întotdeauna ioni de H^+. Din acest motiv, pentru a nu avea loc o interferenţă a schimbărilor de culoare ale celor doi indicatori de pH (I şi MI), în titrimetria complexometrică este necesar să se lucreze la un pH aproape constant, folosind soluţii tampon.

Numărul indicatorilor complexometrici se ridică la cîteva zeci. Se vor descrie numai cîţiva.

1. Eriocrom negru T [24] sau pe scurt erio T, este un colorant cu următoarea structură:



Se notează cu H_2I^- şi formează complecşi cu diferiţi cationi în proporţie 1 : 1 (Mg^{2+}, Ca^{2+}, Co^{2+} etc.) după reacţia:

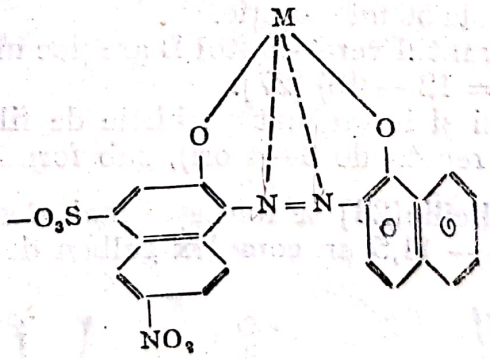
$$M^{2+} + H_2I^- \rightleftharpoons MI^- + 2H^+$$

sau complecşi în proporţie 1 : 2 (cu Zn^{2+}, Co^{2+}, Mg^{2+}], după reacţia:

$$Me^{2+} + 2H_2I^- = M(HI^-)_2 + 2H^+.$$

Formează şi complecşi în proporţie 1 : 3 cu Mg^{2+} (la $pH = 11{,}70$) şi Ca^{2+} (la $pH = 12{,}40$).

Structura unui chelat cu un metal bivalent este următoarea:



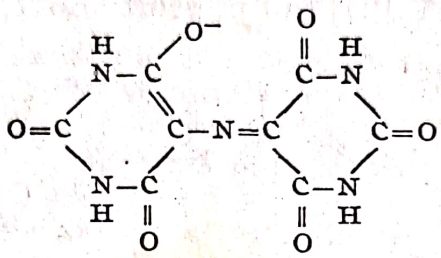
Atît indicatorul cît şi complecşii săi cu diferiţi cationi sînt şi indicatori de pH. Între $pH = 7 - 11$, indicatorul ca atare este colorat în albastru, iar culoarea compusului MI cu Mg^{2+}, Ca^{2+}, Mn^{2+}, Zn^{2+}, Cd^{2+}, Hg^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+}, Pb^{2+}, Al^{3+}, Fe^{3+}, Ti^{4+}, Ga^{3+}, etc. este roşie.

În soluţie apoasă nu este prea stabil şi de aceea, fie că se foloseşte o soluţie proaspătă (de maximum două zile), fi că se face un amestec cu NaCl sau cu $NaNO_3$ (prin mojarare intimă), în proporţie de 1 p. indicator : 500 p. sare. Din acest amestec se foloseşte o asemenea cantitate, încît soluţia să fie

suficient de colorată în albastru (la titrarea complexonilor cu cationi), sau în roşu (la titrarea cationilor cu complexoni), adică aproximativ 0,3 g amestec (0,6 mg indicator) la 50 ml soluţie.

Soluţia indicatorului în alcool izopropilic de 35% care mai conţine hidroxilamină, clorură de amoniu, amoniac, sulfat de hidroxilamină şi complexonat de magneziu este stabilă luni de zile şi deci se poate folosi ca atare [25].

2. **Murexidul** [26] este sarea de amoniu a acidului purpuric şi are următoarea structură:



Se notează cu H_4I^- şi formează complecşi destul de stabili în raportul 1 : 1, adică de forma MH_2I^-, cu: Ni^{2+} (galben, $K = 6{,}30 \cdot 10^8$ la $p\mathrm{H} = 9$), Cu^{2+} (portocaliu, $K = 1{,}60 \cdot 10^{12}$ la $p\mathrm{H} = 9$). Ca^{2+} (roşu $K = 10^5$) etc. în prezenţa Zn^{2+} formează un complex în raportul 1 : 2 de forma $Zn(H_3I)_2^{2-}$ (galben, $K = 2{,}8 \cdot 10^9$ la $p\mathrm{H} = 8{,}8$).

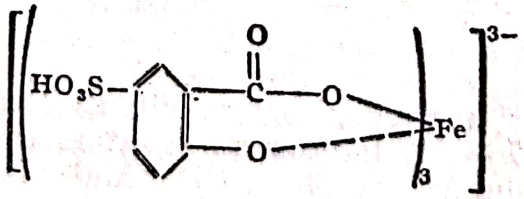
Atît indicatorul cît şi complecşii săi cu diferiţi cationi sînt indicatori de $p\mathrm{H}$. Soluţia sa este colorată în roşu-violet la $p\mathrm{H} < 9$, violet între $p\mathrm{H} = 9 - 11$ şi albastru-violet la $p\mathrm{H} > 11$.

Murexidul în soluţie apoasă este mult mai nestabil decît erio T şi de aceea se va lucra numai cu amestec de 1 p. indicator : 100 p. NaCl sau cu amestec 1 p. indicator + 100 p. zahăr praf, din care se adaugă aproximativ 0,1 g (1 mg indicator) la 50 ml soluţie.

În amestec cu colorantul verde-naftol B are loc un viraj mult mai net la titrarea calciului ($p\mathrm{H} = 12 - 13$) [27].

Se mai poate folosi şi impregnat pe hîrtie de filtru (cu soluţie apoasă 0,5% şi se usucă; se repetă de 3—4 ori), sub formă de fîşii de 1,5/3 cm.

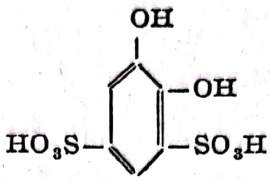
3. **Acidul sulfo-salicilic** [28] se foloseşte mai ales pentru titrarea Fe^{3+}, cu care dă la $p\mathrm{H} = 8 - 11{,}5$ un complex galben de forma:



La $p\mathrm{H} = 4 - 8$ se formează complexul $[Fe(Sal)_2]^-$ de culoare brună, iar la $p\mathrm{H} = 2—4$ se formează complexul de culoare roşie $[Fe(Sal)]^+$. La $p\mathrm{H} < 2$, complexul începe să se decoloreze din cauza descompunerii.

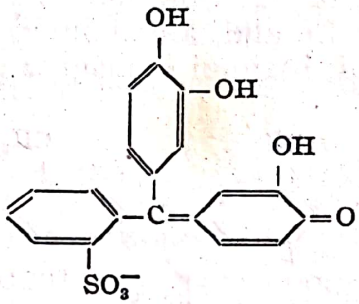
Se foloseşte în soluţie apoasă 1%.

4. **Tironul** [29] este sarea de sodiu a acidului pirocatechin-3,5-disulfonic.



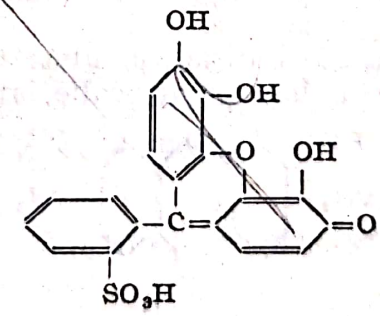
Se foloseşte pentru titrarea Fe^{3+} cu care formează la $pH = 1 - 4$, un complex 1 : 1 de culoare albastră ; la $pH = 5 - 7$, complexul de constituţie 1 : 2, este de culoare violetă. La $pH > 7$, complexul 1 Fe^{3+} : 3 I, are culoarea roşu-portocalie. Se foloseşte în soluţie apoasă 2%, care este stabilă.

5. **Violetul de pirocatechină** [30] este o sulfoftaleină, respectiv acidul 3,3′, 4′-trihidroxifuxon-2″-sulfonic :



Formează complecşi de culoare albastră cu o serie de cationi : Cu^{2+}, Ca^{2+}, Ni^{2+}, Zn^{2+}, Cd^{2+} în mediu alcalin. În mediu acid cu Bi^{3+} formează un complex albastru, iar cu Th^{4+} un complex roşu. Se foloseşte în soluţie aposă 0,1% destul de stabilă.

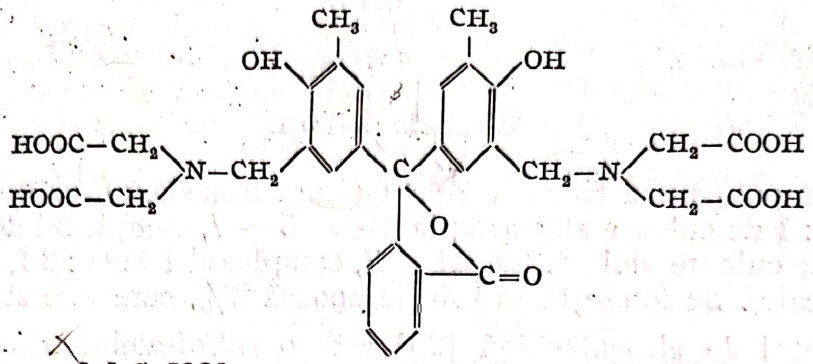
6. **Roşu de pirogalol** (pirogalol sulfoftaleină) [31] se comportă asemănător cu violetul de pirocatechină, dar cu o stabilitate mai bună în mediu alcalin.



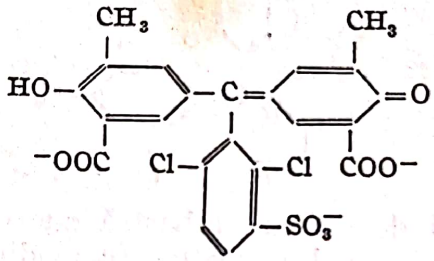
Cu o serie de cationi : Ni^{2+}, Bi^{3+}, Pb^{2+}, Ca^{2+}, Zn^{2+}, Cd^{2+}, Al^{3+}, formează complecşi coloraţi în funcţie de pH-ul soluţiei.

7. **Ftalein-complexonul** [32] în mediu alcalin formează cu cationii alcalino-pămîntoşi complecşi-coloraţi. Astfel cei de Ca^{2+} şi Mg^{2+} au culoarea roşie, iar cei de Ba^{2+} şi Sr^{2+} sînt violeţi. Cu cationii metalelor grele se blochează, deoarece formează complecşi foarte stabili. Se foloseşte o soluţie

0,1% în amoniac a cărei stabilitate este destul de scăzută (aprox. o săptămînă).

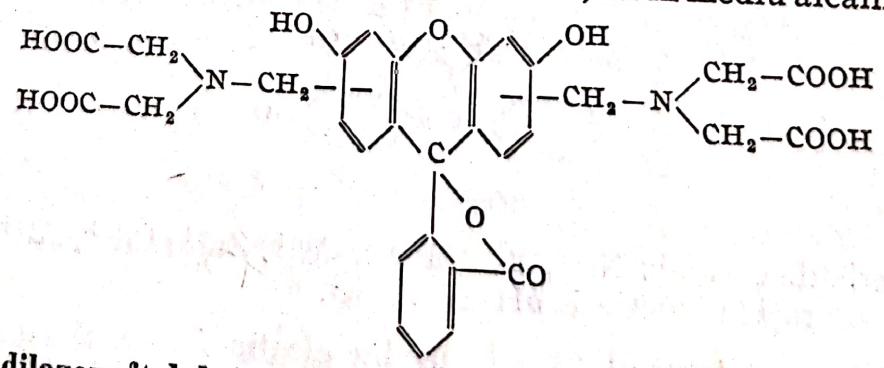


8. **Cromazurolul S** [33] este sarea de sodiu a acidului 2,6-diclor-dimetilsulfohidroxifuxon-dicarboxilic. Se foloseşte pentru determinarea complexometrică în mediu acid a fierului, aluminiului, cuprului şi zirconiului, iar în mediu alcalin a calciului, bariului şi magneziului. Se foloseşte în soluţie apoasă 0,4%.



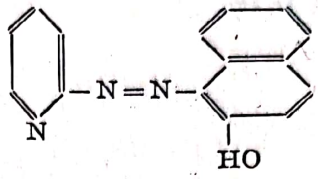
9. **Fluorescein-complexonul (fluorexonul, calceina)** (N, N'-di-(carboximetil)-aminometil-fluoresceina) [34] este o substanţă fluorescentă (galbenă-verzuie) la $pH < 11$ şi formează cu unii cationi chelaţi o dată cu stingerea fluorescenţei (Th^{4+}, Zr^{4+}, Bi^{3+}, Tl^{3+}, Fe^{3+}, Cu^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Pb^{2+}, Hg^{2+}, Mn^{2+}). Zn^{2+} şi Cd^{2+} intensifică fluorescenţa indicatorului, iar Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+} şi Mg^{2+} la $pH > 11$ formează chelaţi o dată cu reapariţia unei fluorescenţe galbene-vezui.

Se foloseşte sub forma sării disodice, amestec solid 1 : 100 cu NaCl. La $pH < 7$ indicatorul are culoarea portocalie, iar în mediu alcalin este roşu.



10. **Piridilazonaftolul (PAN)** (1-(2-piridilazo)-2 naftolul) [35] formează chiar în mediu acid ($pH < 6$) complecşi coloraţi în roşu cu unii cationi: In^{3+}, Cu^{2+}, Cd^{2+}, Zn^{2+}, Bi^{3+}, Sc^{3+} etc.

Indicatorul este colorat în galben şi se foloseşte în soluţie 0,1% în alcool estilic sau metilic.



11. **Cu-PAN** [36] Piridilazonaftolul formează cu ionii Cu^{2+} un chelat mai stabil şi mai intens colorat în roşu decît cu alţi cationi. Considerînd aceste însuşiri, complexul Cu-PAN se poate folosi pentru indicarea sfîrşitului titrării în complexometrie. Se foloseşte de fapt un amestec CuY^{2-} + PAN, la adaosul căruia, în soluţia unui cation, are loc următoarea reacţie:

$$M^{2+} + CuY^{2-} + PAN = MY^{2-} + Cu - PAN,$$

o dată cu colorarea soluţiei în roşu sau roşu-violet. La sfîrşitul titrării are loc reacţia:

$$Cu-PAN + H_2Y^{2-} = CuY^{2-} + 2H^+ + PAN,$$

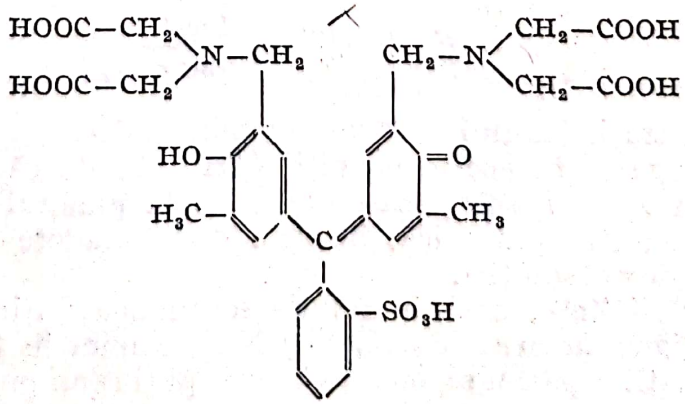
o dată cu colorarea soluţiei în galben.

Aşadar indicatorul propriu-zis, adică PAN, se adaugă la început în forma care rezultă la sfîrşitul titrării şi are loc o indicare a punctului de echivalenţă fără consum de reactiv.

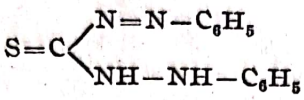
Acest mod de indicare cu Cu—PAN se poare folosi atît în mediu acid (Zn^{2+}, Cd^{2+}, Pb^{2+}, In^{3+}, Ga^{3+}, Ni^{2+}, Co^{2+}, Fe^{3+}, etc.) cît şi mediu alcalin-amoniacal (aceiaşi cationi care se pot determina în mediu acid cu condiţia să fie menţinuţi în soluţie, apoi Ca^{2+} şi Mg^{2+}).

12. **Xilenoloranjul** (3,3′-bis-di-(carboximetil)-aminometil-o-crezolsulfoftaleina) [37] formează complecşi coloraţi în roşu sau roşu-violet cu o serie de cationi: Hg^{2+}, Cd^{2+}, Zn^{2+}, Pb^{2+}, Bi^{3+}, Sc^{3+}, La^{3+}, Th^{4+}, Tl^{3+}, In^{3+} etc. Indicatorul este colorat în galben ca lămîia şi virajul culorii este foarte net.

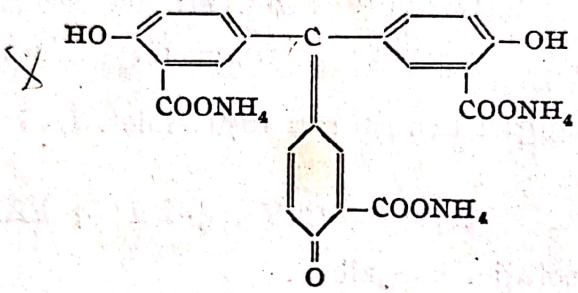
Se foloseşte sub forma amestecului solid 1 : 100 cu NaCl. Se foloseşte şi în soluţie apoasă 0,1% care însă nu este prea stabilă.



13. **Ditizona** formează chelaţi coloraţi în roşu cu mulţi cationi: Zn^{2+} Pb^{2+}, Cu^{2+} etc. Nu este solubilă în apă, numai în alcool 50%. Se foloseşte în soluţie cloroformică 0,1% şi în special pentru titrarea Pb^{2+}, Cd^{2+} [38], Zn^{2+}, Cu^{2+} etc.



14. **Aluminona** (aurintricarboxilatul de amoniu) formează complecşi coloraţi cu unii cationi: Fe^{3+}, Al^{3+}, Ca^{2+}, Mg^{2+}, Cu^{2+}, UO_2^{2+}, Th^{4+} etc. Se foloseşte (soluţie apoasă 0,2%) pentru titrarea directă a Fe^{3+}, Ca^{2+}, Mg^{2+} şi Al^{3+} (la fierbere) [39].



15. **Tiocianatul** se foloseşte pentru titrarea Fe^{3+} [40] sau a Co^{2+}, precum şi pentru titrarea excesului de complexon cu Co^{2+} în soluţie acetonică 50% (la sfîrşitul titrării), pentru stabilizarea complexului albastru $[Co(SCN)_4]^{2-}$.

— Indicatori redox

În titrarea complexometrică, ca de altfel şi în aceea de precipitare, indicatorii redox se pot folosi numai atunci cînd în soluţie se află un sistem redox de forma M^{n+} + pe $\rightleftharpoons$ M^{m+}, al cărui potenţial variază din cauza reacţiei complexonului folosit, cu unul dintre cationii M^{n+} sau M^{m+}.

Astfel la titrarea în mediu acid a unei soluţii de Fe^{3+} în care se află desigur şi urme de ioni Fe^{2+}, potenţialul scade în decursul titrării, deoarece dacă considerăm formula potenţialului redox:

$$E = E_0 + 0{,}058 \lg \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]}$$

în timp ce concentraţia ionului Fe^{2+} nu se modifică decît puţin (doar prin diluţie), nefiind angajat în aceste condiţii ($pH = 2$) de către complexonul III, concentraţia ionului Fe^{3+} scade mult, iar la punctul de echivalenţă, înregistrează o scădere puternică, însoţită de o scădere corespunzătoare a potenţialului redox al soluţiei.

În cazul titrării Zn^{2+}, dacă în soluţie se adaugă puţină $K_4[Fe(CN)_6]$, impurificată desigur cu urme de $K_3[Fe(CN)_6]$, atunci în timp ce concentraţia ionilor $[Fe(CN)_6]^{3-}$ nu se modifică decît puţin (nu precipită cu Zn^{2+}),

concentrația ionilor $[Fe(CN)_6]^{4-}$ se va modifica mult și anume va crește, căci din precipitatul de $K_2Zn_3[Fe(CN)_6]_2$, ionii de Zn^{2+} vor fi angajați de complexon, o dată cu solubilizarea precipitatului. Din aceste motive, potențialul redox:

$$E = E_0 + 0{,}058 \lg \frac{[[Fe(CN)_6]^{3-}]}{[[Fe(CN)_6]^{4-}]}$$

va scădea pe măsură ce titrarea progresează.

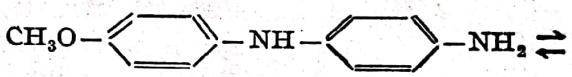
Dacă se va titra o soluție de complexon cu o soluție de Zn^{2+} în prezența celor doi anioni complecși (adaos de ferocianură și fericianură), potențialul va crește pe măsură ce titrarea progresează [41].

Ca indicatori redox în complexometrie se folosesc următorii:

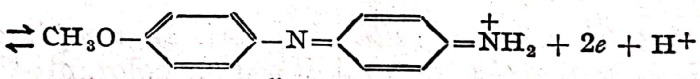
1. **Albastru-variamin B** (4-metoxi-4′-amino-difenilamina) [42].

Se folosește sub forma redusă (leucobaza), care în soluția de Fe^{3+} se oxidează o dată cu colorarea soluției în albastru. La punctul de echivalență, din cauza scăderii potențialului, apare din nou forma redusă incoloră (virajul va fi de la albastru la galben, din cauza culorii FeY^-).

Sistemul redox al indicatorului este de forma următoare:



incoloră (leucobaza)



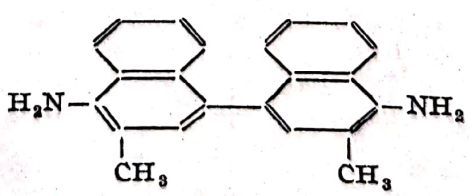
albastră

Potențialul de apariție a culorii și, prin urmare, potențialul normal depind mult de aciditatea soluției. Astfel la pH = 1, E_0 = 0,652 V, la pH = = 2, E_0 = 0,600 V, la pH = 4, E_0 = 0,484 V, la pH = 6, E_0 = 0,374 V

Se folosește în soluție apoasă 1%. Se mojarează 1 g bază cu puțină apă distilată sau cu acid acetic 20%. Se diluează apoi la 100 ml și se filtrează. Se folosesc 0,1—0,2 ml pentru 100 ml soluție.

O dată cu creșterea potențialului, culoarea indicatorului trece de la albastru, prin violet, la roșu. Se poate folosi chiar pentru microtitrarea Fe^{3+} [43].

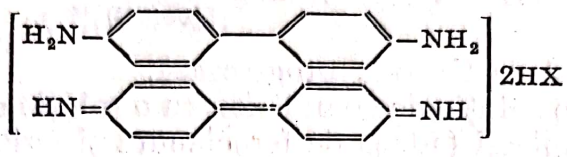
2. **3,3′-dimetilnaftidina** (4,4′-diamino-3,3′-dimetil-1,1′-dinaftil).



În mediu acid, leucobaza (incoloră) se oxidează la o formă roșie-violetă, în cazul titrării complexonului III cu Zn^{2+} și în prezență de ferocianură

(ce conţine şi puţină fericianură) [44]. La titrarea Zn^{2+} cu complexon III, culoarea trece de la roşu-violet la incolor.

3. **Benzidina.** Fiind redusă se oxidează uşor la un produs albastru, chinonic, cu următoarea structură probabilă :



În soluţie acetică 1% se foloseşte pentru titrarea complexonului III cu Zn^{2+} la determinări indirecte (excesul de complexon la dozarea Al^{3+} [45] sau a complexonului III pus în libertate din complexonatul de aluminiu cu F^-, din complexonatul de titan cu PO_4^{3-} etc.).

— *Indicarea cu punct final extras în titrarea complexometrică* [46] se realizează prin extracţia cu un solvent nemiscibil cu apa a produsului colorat dintre indicator şi cationul care participă la reacţia de titrare. Astfel, titrarea complexonului (excesul la determinarea prin retitrare a unor cationi) cu Co^{2+} în prezenţă de SCN^- şi cloroform se foloseşte clorura de trifenilmetilarsoniu $[As(C_6H_5)_3CH_3]Cl$. La sfîrşitul titrării, cu excesul de Co^{2+} rezultă complexul $[Co(SCN)_4]^{2-}$, care cu sarea de arsoniu formează compusul $[As(C_6H_5)_3CH_3]_2[Co(SCN)_4]$ ce va fi extras de cloroform, colorîndu-l în albastru.

— *Indicarea fotochimică a sfîrşitului titrării în complexometrie* [47] se bazează pe reducerea sub acţiunea luminii a unor coloranţi tiazinici de către complexonul III. Indicarea sfîrşitului titrării se bazează deci pe următoarea reacţie :

$$I_{ox} + H_2Y^{2-} \xrightarrow[\text{leucobaza}]{h\nu} I_{red} + \text{complexon oxidat.}$$

Reacţia globală este ireversibilă, dar indicatorul în forma redusă (leucobaza) se poate uşor oxida cu oxigenul din aer şi de aceea se titrează în atmosferă inertă (argon sau azot) şi sub agitare (gazul inert care barbotează).

Ca indicatori fotochimici se folosesc albastrul de metilen şi tionina (se adaugă pînă se obţine o concentraţie $10^{-5} - 10^{-6}$ *m*). Viteza de reducere a albastrului de metilen creşte cu *p*H-ul şi de aceea se titrează în acest caz la *p*H = 10. În cazul tioninei se lucrează la *p*H = 6, deoarece în aceste condiţii viteza sa de reducere fotochimică este maximă.

Ca sursă de lumină se foloseşte un bec electric puternic şi se va lucra în astfel de condiţii de *p*H, încît stabilitatea complexonatului metalic să fie suficient de ridicată pentru a nu reduce fotochimic indicatorul.

Indicatorul folosit în această titrare este un reactiv pentru excesul de complexon, iar metoda poate fi folosită cu o exactitate de ± 1% pentru titrarea directă a Ca^{2+}, Co^{2+}, Cd^{2+}, Ni^{2+} şi Zn^{2+} în prezenţă de albastru de metilen şi a Pb^{2+}, Hg^{2+} (la 60°C), Al^{3+} şi Fe^{3+} în prezenţă de tionină.

Scanned with OKEN Scanner

Despre intervalul de viraj al indicatorilor complexometrici. Intervalul de viraj pentru un anumit cation, adică intervalul de pM care corespunde unei transformări $MI \rightarrow M + I$ de la 10% pînă la 90%, depinde mult de pH, deoarece şi constanta de formare $K_{MI} \frac{[MI]}{[M][I]}$, depinde de pH.

Din expresia constantei de formare a MI, rezultă:

$$[M] = \frac{1}{K_{MI}} \cdot \frac{[MI]}{[I]} = \frac{1}{K_{MI}} \cdot \frac{1-\alpha}{\alpha},$$

α fiind gradul de disociere al complexului MI. Dacă se cunoaşte K_{MI}, se poate calcula [M], respectiv pM, pentru $\alpha = 0$, 1 şi 0,9, adică tocmai intervalul de viraj. Astfel, de exemplu pentru complexul Mg · erio T, la $pH = 10$, $K_{MgI} = 2{,}75 \cdot 10^5$.

$$[Mg]_{\alpha=0,1} = \frac{1}{2{,}75 \cdot 10^5} \cdot \frac{0{,}9}{0{,}1} = 3{,}27 \cdot 10^{-5}.$$

şi

$$pMg = 4{,}49.$$

$$\text{Pentru } \alpha = 0{,}9, \quad [Mg]_{\alpha=0,9} = \frac{1}{2{,}75 \cdot 10^5} \cdot \frac{0{,}1}{0{,}9} = 4{,}04 \cdot 10^{-7}.$$

şi $pM = 6{,}39$.
Pentru:

$$\alpha = 0{,}5, \quad [Mg^{2+}] = \frac{1}{K_{MgI}} = \frac{1}{2{,}75 \cdot 10^5} = 3{,}63 \cdot 10^{-6}, \quad pMg = 5{,}44$$

astfel încît exponentul indicatorului (corespunzător unei transformări de 50%), adică $pMg_{1/2} = 5{,}44$.

În general, intervalul de viraj al indicatorilor complexometrici este aproximativ de două unităţi de pM şi este cuprins între $pM = pK_{MI} - 1$ şi $pM = pK_{MI} + 1$.

f. Alegerea indicatorului la titrarea cu complexoni

Alegerea indicatorului la titrarea cu complexoni urmează să se facă după aceleaşi criterii ca la titrarea prin neutralizare. Intrevalul de viraj al indicatorului complexometric trebuie să fie cuprins între limitele de pM corespunzătoare la $(100-e)\%$ şi $(100+e)\%$ reactiv adăugat.

În general, indicatorul se alege astfel încît $pK_{MI} = pM_{1/2}$ să fie cît mai aproape de $pM_{100\%}$ (p. 650, 651).

Scanned with OKEN Scanner

g. Eroarea de titrare în titrimetria cu complexoni

Ca şi în celelalte metode volumetrice, eroarea de titrare se datoreşte virajului indicatorului la un alt $p\mathrm{M}$ decît cel de echivalenţă.

1. Titrarea cationilor cu complexoni. Se va considera că indicatorul îşi schimbă culoarea înaintea punctului de echivalenţă, deci $p\mathrm{M}_i < p\mathrm{M}_e$. În acest moment $[\mathrm{M}]_{total} = 10^{-p\mathrm{M}_i}$. Din concentraţia $[\mathrm{M}]_{total}$ va trebui să se scadă $[\mathrm{M}]_{complex} = x$ pentru a afla $[\mathrm{M}]_{titrabil} = [\mathrm{M}]_{total} - x$.

Pentru a calcula pe x se pleacă de la expresia constantei de formare (stabilitate) a complexonatului:

$$K_{\mathrm{MZ}} = \frac{[\mathrm{MZ}]}{[\mathrm{Z}][\mathrm{M}]_{total}} = \frac{\frac{V_1}{V_2} c_M}{x \cdot 10^{-p\mathrm{M}_i}} = \frac{V_1 c_M}{V_2 \cdot x \cdot 10^{-p\mathrm{M}_i}},$$

de unde:

$$x = [\mathrm{Z}]_{complex} = [\mathrm{M}]_{complex} = \frac{V_1 c_M}{V_2 K_{\mathrm{MZ}} \cdot 10^{-p\mathrm{M}_i}}.$$

(V_1 este volumul iniţial, V_2 este volumul final şi c_{M} este concentraţia iniţială a cationului M).

Aşadar,

$$[\mathrm{M}]_{titrabil} = 10^{-p\mathrm{M}_i} - \frac{V_1 c_{\mathrm{M}}}{V_2 K_{\mathrm{MZ}} \cdot 10^{-p\mathrm{M}_i}},$$

adică:

$$\frac{V_2}{1\,000}\left(10^{-p\mathrm{M}_i} - \frac{V_1 c_{\mathrm{M}}}{V_2 K_{\mathrm{MZ}} \cdot 10^{-p\mathrm{M}_i}}\right) \text{ moli},$$

cantitate, care raportată la cantitatea de $\frac{V_1}{1\,000} \cdot c_{\mathrm{M}}$ moli M cît era la începutul titrării, duce la următoarea formulă pentru eroarea de titrare.

$$E.T. = -100 \frac{V_2\left(10^{-p\mathrm{M}_i} - \frac{V_1 c_{\mathrm{M}}}{V_2 K_{\mathrm{MZ}} \cdot 10^{-p\mathrm{M}_i}}\right)}{V_1 c_{\mathrm{M}}} \%. \qquad \text{(V.16)}$$

Se consideră $10^{-p\mathrm{M}_i} = 4$, $V_2 = 80$ ml $V_1 = 50$ ml, $c_{\mathrm{Mg}} = 5 \cdot 10^{-2}\, m$ şi $K_{\mathrm{MgY}^{2-}} = 1{,}72 \cdot 10^8$. În acest caz:

$$E.T. = -100 \frac{80\left(10^{-4} - \frac{50 \cdot 5 \cdot 10^{-2}}{80 \cdot 1{,}72 \cdot 10^8 \cdot 10^{-4}}\right)}{50 \cdot 5 \cdot 10^{-2}} = -0{,}31\%.$$

Dacă x ar fi fost neglijat,

$$E.T. = -100\frac{80 \cdot 10^{-4}}{50 \cdot 5 \cdot 10^{-2}} = -0{,}32\%.$$

În general, se poate neglija x şi deci eroarea de titrare în acest caz se va calcula cu ajutorul formulei:

$$E.T. = -100\frac{V_2 \cdot 10^{-pM_i}}{V_1 \cdot c_M}\,\%. \qquad \text{(V. 16')}$$

După punctul de echivalenţă deci dacă $pM_i > pM_e$, eroarea va fi desigur în plus şi se va calcula din excesul de complexon Z.

Din:

$$K_{MZ} = \frac{[MZ]}{[M][Z]},$$

rezultă:

$$[Z] = \frac{[MZ]}{K_{KZ}[M]} = \frac{\frac{V_1}{V_2} \cdot c_M}{K_{MZ} \cdot 10^{-pM_i}} = \frac{V_1 \cdot c_M}{V_2 K_{MZ} \cdot 10^{-pM_i}},$$

adică:

$$\frac{V_1 c_M}{1\,000 \cdot K_{MZ} \cdot 10^{-pM_i}} \text{ moli},$$

cantitate, care raportată la cantitatea iniţială de $\frac{V_1}{1\,000} c_M$ moli, duce la următoarea formulă pentru eroarea de titrare:

$$E.T. = +100 \cdot \frac{1}{K_{MZ} \cdot 10^{-pM_i}}\,\%. \qquad \text{(V.17)}$$

(se neglijează [Z] provenit din disocierea complexonatului).

Astfel, dacă la titrarea de mai sus indicatorul ar vira la $pM = 6$,

$$E.T. = +100 \cdot \frac{1}{1{,}72 \cdot 10^8 \cdot 10^{-6}} = +0{,}58\%.$$

Este de menţionat că la titrarea cu complexoni a soluţiilor cationilor, erori în plus se vor obţine numai atunci cînd stabilitatea complexului MI (p. 568) este apropiată de aceea a complexonatului MZ şi cînd, pentru a se obţine virajul conform reacţiei $MI + Z \rightleftharpoons MZ + I$, adică pentru a se deplasa suficient spre dreapta acest echilibru, este necesar să se adauge un exces de complexon Z.

Scanned with OKEN Scanner

Mai trebuie amintit că în formula erorii de titrare, dacă:

$$pM_i < pM_e, \quad [M]_{total} = 10^{-pM_i},$$

se înţelege nu numai concentraţia ionică, ci întreaga concentraţie a cationului.

$$[M]_{total} = [M] + [MA_1] + [MA_2] + \ldots + [MA_n] = \sum_{i=0}^{n} [MA_i].$$

Acesta este cazul la titrarea cationilor care formează amine cu amoniacul, cazul plumbului care se titrează în soluţie de tartrat etc.

Formula erorii de titrare, dacă $pM_i > pM_e$ are însă un caracter general.

2. **Titrarea complexonilor cu soluţiile cationilor.** Pînă la punctul de echivalenţă, deci dacă $pM_i > pM_e$,

$$E.T. = -100 \frac{1}{K_{MZ} \cdot 10^{-pM_i}} \%. \qquad (V.18)$$

La titrarea complexonilor cu soluţiile cationilor, eroarea va fi în minus numai dacă valoarea K_{MI} va fi apropiată de constanta de formare a complexonatului. În acest caz, virajul indicatorului se va produce conform reacţiei:

$$I + M \rightleftharpoons MI$$

deoarece K_{MI} fiind mai mare, în soluţia în care [Z] este mic (aproape de sfîrşitul titrării), echilibrul acestei reacţii poate fi suficient de mult deplasat spre dreapta.

După punctul de echivalenţă, deci dacă $pM_i < pM_e$

$$E.T. = +100 \frac{V_2 \cdot 10^{-pM_i}}{V_1 c_M} \%. \qquad (V.19)$$

Şi în acest caz $[M] = 10^{-pM_i} = \sum_{i=0}^{n} [MA_i]$, dacă se lucrează în prezenţa unui complexant auxiliar (pentru menţinerea în soluţie a cationului M la pH-ul de lucru).

C. METODE DE DETERMINARE A CATIONILOR

Se titrează cu soluţiile sărurilor alcaline ale complexonilor după următoarea reacţie generală:

$$M^{p+} + H_n Z^{m-} = MZ^{(m+n-p)} + nH^+.$$

Aşadar, întotdeauna rezultă ioni H^+; pentru a nu labiliza complexonatul şi pentru ca indicatorul să nu-şi schimbe culoarea şi sub acţiunea variaţiei de pH, ca o regulă generală, titrarea se execută în soluţie tampon.

S-a arătat că stabilitatea complexonaţilor scade mult odată cu scăderea pH-ului (v. valorile α_H în tabela 112) şi de aceea unii cationi nu s-ar putea titra decît în soluţii mai sărace în ioni H^+, deci la valori mai mari ale pH-ului. În aceste condiţii însă ar putea precipita săruri bazice sau chiar hidroxizii acestor cationi. În aceste cazuri este deci necesar să se lucreze în prezenţa unui complexant potrivit (amoniac, tartrat etc.), care să menţină cationul în soluţie, dar care să formeze un complex suficient de puţin stabil MA_n, pentru ca să poată avea loc reacţia:

$$MA_n + Z \rightleftharpoons MZ + nA.$$

Este necesar, aşadar, ca:

$$[M]_{MA_n} < [M]_{MZ}.$$

a. Prepararea şi stabilirea titrului soluţiei de complexon III

Pentru obţinerea unei soluţii de complexon III cu titru cunoscut se poate folosi sarea disodică $Na_2H_2Y \cdot 2H_2O$, $M = 372{,}24$. Dacă este necesar, titrul soluţiei de complexon III se poate stabili cu ajutorul mai multor substanţe etalon (standarde secundare), şi anume: $MgSO_4 \cdot 7H_2O$, $Mg(CH_3—COO)_2 \cdot 4H_2O$, $Mg(IO_3)_2 \cdot 4H_2O$, $[Zn\ py_2(SCN)_2]$, $CaCO_3$, ZnO, Bi_2O_3, Cu, Zn, Bi etc.

Cu, Bi şi Bi_2O_3 se dizolvă în cantitatea minimă de HNO_3 pe baie de apă, apoi se trece cantitativ în balon cotat. Zn, ZnO, $CaCO_3$ şi $[Zn\ py_2(SCN)_2]$ se dizolvă în cantitatea minimă de HCl, apoi se trece cantitativ în balon cotat.

O dată obţinută soluţia substanţei etalon, titrarea cationului cu soluţia de complexon III se va efectua în condiţiile descrise la determinarea respectivă.

De exemplu, în cazul folosirii unui etalon cu Mg^{2+} sau Zn^{2+} se lucrează în modul următor: soluţia etalon se neutralizează cu NaOH, apoi se aduce la pH = 10 cu o soluţie tampon $NH_4Cl + NH_3$ (70 g NH_4Cl + 570 ml soluţie de NH_3 cu $d = 0{,}90$ se aduce cu apă la 1 l). Se adaugă un vîrf de spatulă amestec erio T + NaCl în proporţie de 1 : 500 şi se titrează cu soluţia de complexon III pînă la trecerea culorii de la roşu la albastru.

Titrul soluţiei de complexon III (în Na_2H_2Y) va fi:

$$T = \frac{a \cdot 336{,}21}{n \cdot 24{,}305}\ \text{(pentru } Mg^{2+}\text{)},\ \text{respectiv}\ T = \frac{a \cdot 336{,}21}{n \cdot 65{,}37}\ \text{(pentru } Zn^{2+}\text{)},$$

în care:

a reprezintă cantitatea de Mg, respectiv de Zn, în g, iar
n — mililitri soluţie de complexon III.

Păstrate în vase de sticlă „moale" soluţiile foarte diluate, 10^{-3} m, de complexon III îşi schimbă titrul din cauza reacţiei cu ionii de calciu din sticlă. Variaţia titrului soluţiilor mai concentrate ($c > 10^{-2}$ m) este neînsemnată. Se recomandă totuşi ca sticla în care se va păstra soluţia să fie ţinută cîteva ore cu o soluţie fierbinte de complexon. Cel mai indicat este ca vasul să fie din material sintetic, de exemplu, din polietilenă [48].

b. Titrarea soluţiilor cu un singur cation

Titrarea cationilor se poate realiza după mai multe procedee în funcţie de natura cationului, de indicatorul avut la dispoziţie etc.

— *Titrarea directă* are loc după schema:

$$M + Z \rightleftharpoons MZ$$

şi se poate realiza dacă K_{MZ} este suficient de mare pentru a avea ΔpM mare în jurul punctului de echivalenţă.

Pentru a avea o anumită variaţie de pM (ΔpM) în jurul punctului de echivalenţă pentru o valoare dată a concentraţiei c a cationului, valoarea constantei de formare a complexonatului se poate afla cu ajutorul graficelor din figura 75 şi 76. Considerînd că $(\Delta pM)_{\pm e} \geqslant 0{,}5$ se vede că pentru $e = \pm 1\%$ şi $c = 10^{-1}$ m, $K_{MZ} \sim 5 \cdot 10^5$, iar pentru $e = \pm 0{,}1\%$, $K_{MZ} \sim 5 \cdot 10^6$. Odată cu scăderea concentraţiei cationului constanta K_{MZ} trebuie să fie tot mai mare.

În graficul din figura 77 se dau valorile lg K_{MZ} pentru diferite concentraţii c ale cationului pentru $(\Delta pM)_{\pm 1\%} = 1{,}72$ şi respectiv 0,84. şi $(\Delta pM)_{\pm 0{,}1\%} = 1{,}72$ şi respeçtiv 0,84.

Pentru un viraj net, deci pentru o titrare precisă, mai este necesar ca $K_{MI} < K_{MZ}$ şi ca viteza reacţiilor care au loc să fie mare, adică transformările:

$$M + Z = MZ, \quad M + I = MI \quad \text{şi} \quad MI + Z = MZ + I$$

să se petreacă cu viteză mare.

Nu se va putea titra direct, de exemplu, Cr^{3+} cu H_2Y^{2-}, deoarece viteza reacţiei de formare a complexonatului cromic este foarte scăzută. De asemenea, nu se va putea titra direct Cu^{2+}, Ni^{2+}, Co^{2+}, Al^{3+} şi Ti^{4+} cu H_2Y^{2-}, în prezenţă de erio T, deoarece $K_{CuI} > K_{CuY}$, $K_{NiI} > K_{NiY}$ etc. deci nu se va obţine nici un viraj al indicatorului (decît eventual, cu un mare exces de complexon).

După cum s-a mai arătat, mecanismul schimbării culorii indicatorului în titrarea directă este următorul:

$$MI + Z = MZ + I; \qquad (1)$$

la începutul titrării, culoarea este aceea a complexului MI, iar la sfîrşitul titrării, culoarea este aceea a indicatorului I.

Dacă $K_{MI} > K_{MZ}$, reacţia (1) nu are loc, decît numai cu un exces de complexon. Dacă $K_{MI} \leqslant K_{MZ}$, reacţia (1) are loc chiar înainte de punctul de echivalenţă, iar virajul indicatorului nu este net. Astfel, de exemplu, deoarece pentru erio T şi la pH = 10, $K_{MgI} = 2{,}75 \cdot 10^5$ şi $K_{MgY} = 1{,}7 \cdot 10^8$, virajul indicatorului este destul de net la titrarea cu H_2Y^{2-}. În schimb, la titrarea calciului în aceleaşi condiţii, virajul nu este net, deoarece $K_{CaI} = = 6{,}92 \cdot 10^3 < 10^4$ (p. 568).

1. Determinarea magneziului. Soluţia neutră de sare de magneziu, care nu conţine mai mult de 25 mg Mg în 100 ml, se aduce în prealabil la pH = 10 cu o soluţie tampon $NH_4Cl + NH_3$ (70 g NH_4Cl + 570 ml soluţie de NH_3 cu d = 0,90 se aduc cu apă la 1 l). Pentru 100 ml soluţie de analizat se adaugă 2 ml soluţie tampon şi erio T (0,3 g). Se titrează apoi cu o soluţie 10^{-2} m de complexon III pînă la trecerea culorii de la roşu la albastru-persistent.

Dacă soluţia conţine prea puţin magneziu, titrarea nu va fi suficient de exactă. În acest caz, se adaugă o soluţie titrată de $ZnSO_4$ şi se titrează la 30... 40°C suma $Zn^{2+} + Mg^{2+}$.

Se obţine un viraj şi mai net, dacă se foloseşte un amestec de indicatori, ce exemplu, erio T + metiloranj sau erio T + galben de dimetil.

Toate celelalte metale jenează titrarea.

Magneziul se poate titra direct în aceleaşi condiţii şi în prezenţă de violet de pirocatechină (3—5 picături soluţie apoasă 0,1%) pînă la trecerea culorii de la albastru-verzui la roşu-purpuriu [50].

1 ml soluţie 10^{-2} m de complexon III corespunde la 0,2431 mg Mg.

2. Determinarea calciului se poate efectua în prezenţă de murexid la pH = 12 — 13, în modul următor: soluţiei neutre care conţine mai puţin de 5 mg Ca i se adaugă 10 ml NaOH 1n pentru 100 ml şi se titrează repede (indicatorul se alterează şi prin carbonatarea soluţiei poate precipita $CaCO_3$) pînă la trecerea culorii de la roz la violet [26] Pentru a îmbunătăţi virajul se adaugă verde-naftol B (se foloseşte un amestec de murexid + verde-naftol B + NaCl în raportul 1 : 5 : 100) [27].

Titrarea se poate efectua şi în prezenţă de ftalein-complexon la pH = = 10—11, astfel: soluţiei neutre care în 100 ml conţine cel mult 20 mg Ca i se adaugă 5 ml amoniac, cîteva picături soluţie de NH_4Cl 1 m şi 0,3 ml soluţie de indicator (0,1% în amoniac), apoi se titrează pînă la trecerea culorii de la roşu la cenuşiu [32].

În prezenţa calceinei (fluorexonului) [34] se procedează în modul următor: soluţia neutră, care conţine cel mult 10 mg Ca, se aduce la pH = = 12 cu o soluţie de NaOH 10^{-1} m (12 ml pentru 100 ml) şi se titrează repede (carbonatarea şi precipitarea $CaCO_3$) pînă la dispariţia fluorescenţei galbene-verzui şi colorarea soluţiei în roz-brun.

Determinarea se poate efectua şi în prezenţă de Cu-PAN (2—3 picături soluţie $5 \cdot 10^{-2}$ *m* de CuY^{2-} şi 2—3 picături soluţie de PAN 0,1% în alcool metilic). Se titrează la 50°C pînă la trecerea culorii de la roşu-violet la galben [36].

1 ml complexon III 10^{-2} *m* corespunde la 0,4008 mg Ca.

3. **Determinarea zincului** în prezenţă de erio T [49] se poate face la *p*H = 7 — 10. La 100 ml soluţie aproape neutră, care nu conţine mai mult de 25 mg Zn, respectiv mai mult de 50 mg Cd, se adaugă 2 ml soluţie tampon şi se titrează cu complexon III la 30 ... 40°C, pînă la trecerea culorii de la roşu la albastru. Toate celelalte metale jenează titrarea.

Dacă se adaugă K_2SO_4 şi se foloseşte o soluţie de BaH_2Y se pot titra chiar soluţii de Zn^{2+} 10^{-4} *m* [51].

Titrarea se poate efectua şi în prezenţă de Cu-PAN (2—3 picături soluţie CuY^{2-} $5 \cdot 10^{-2}$ *m* + atîta soluţie 0,1% de PAN în metanol pînă la colorarea în violet suficient de intens) [36]. În acest din urmă caz titrarea se efectuează la fierbere pînă la trecerea culorii de la violet la galben.

În prezenţă de xilenoloranj [52] (virajul de la roşu-violet la galben), titrarea are loc la *p*H = 5 — 6 (adaos de urotropină), iar în prezenţă de violet de pirocatechină (virajul de la albastru la roşu-violet), titrarea are loc la *p*H = 10 (tampon $NH_4OH + NH_4Cl$).

Determinarea în prezenţă de murexid [53] se efectuează în modul următor: soluţia de analizat, care conţine mai puţin de 25 mg Zn la 100 ml, se aduce cu NaOH la *p*H = 5. Se adaugă apoi 10 ml soluţie 1 *m* de NH_4Cl şi o soluţie 1 m de NH_4OH pînă la dizolvarea precipitatului de $Zn(OH)_2$. Final soluţia va avea *p*H = 8 — 9. Se titrează acum pînă la trecerea culorii de la galben la violet.

În prezenţă de indicator redox (1 picătură soluţie apoasă 1% de $K_4[Fe(CN)_6]$ + 3—4 picături soluţie de 3,3′ — dimetilnaftidină 1% în acid acetic glacial) se titrează la *p*H = 5—6, pînă la decolorarea soluţiei [44]. Aproape de sfîrşitul titrării se titrează în picături şi se aşteaptă 10—15 s. Ca indicator redox se poate folosi şi albastrul-variamin B (0,5 ml soluţie apoasă 1% + 2 picături soluţie rezultă prin amestecul în propoziţie de 4 : 1 al soluţiilor 10^{-1} *m* de ferocianură de potasiu şi fericianură de potasiu) [54].

1 ml soluţie 10^{-2} *m* de complexon III corespunde la 0,6537 mg Zn.

4. **Determinarea cadmiului** în prezenţă de erio T, [49], PAN [55], Cu-PAN [36], violet de pirocatechină [56] sau albastru-variamin B [54], se efectuează în aceleaşi condiţii ca pentru zinc. În prezenţă de ditizonă se lucrează în soluţie de piridină 20%.

1 ml soluţie 10^{-2} *m* de complexon III corespunde la 1,124 mg Cd.

5. **Determinarea cuprului** se poate efectua în prezenţa mai multor indicatori. În cazul folosirii murexidului [28] se lucrează în modul următor: soluţiei de analizat, care conţine mai puţin de 20 mg Cu la 100 ml, i se adaugă

5 ml NH_4Cl 1 *m* şi amoniac pînă la dizolvarea precipitatului şi apoi un mic exces pînă se obţine $pH = 8$. Se titrează pînă la trecerea culorii de la galben-verzui la violet.

Dacă se adaugă K_2SO_4 şi se foloseşte o soluţie de BaH_2Y se pot titra chiar soluţii de Cu^{2+} 10^{-4} *m* [51].

Titrarea (la fierbere) în prezenţă de PAN [35] (3—4 picături soluţie 0,1% în alcool metilic) se efectuează la $pH = 3$ (soluţie acetică) pînă la trecerea culorii de la roşu la galben-verde. Se poate lucra la temperatura camerei şi la $pH = 5$ în soluţie etanolică sau acetonică 50%. Culoarea trece la sfîrşitul titrării de la roşu-violet la galben.

Pentru titrarea în prezenţă de violet de pirocatechină [57] se procedează în modul următor: soluţiei care conţine cel mult 20 mg cupru i se adaugă 4—5 picături indicator (soluţie apoasă 0,1%), 0,5 g azotat de amoniu şi amoniac pînă la colorarea soluţiei în albastru. Se mai adaugă 1—2 g acetat de sodiu şi se titrează pînă la trecerea culorii de la albastru la galben.

Se poate titra şi în mediu alcalin, la $pH = 10$ (tampon $NH_4Cl + NH_4OH$), pînă la trecerea culorii de la albastru la violet.

1 ml soluţie complexon III 10^{-2} *m* corespunde la 0,6355 mg Cu.

6. **Determinarea mercurului** Mercurul din sărurile oxigenate (azotat, sulfat, acetat etc.) se poate titra direct cu complexon III la $pH = 6$ (tamponat cu piridină sau urotropină) în prezenţă de xilenoloranj (2—3 picături) pînă la trecerea culorii de la roşu-violet la galben [58].

La titrarea clorurii mercurice, virajul nu este net, iar rezultatele sînt eronate. În acest caz se adaugă $AgNO_3$, adică se precipită ionii Cl^-, după reacţia:

$$HgCl_2 + 2AgNO_3 = 2AgCl + Hg(NO_3)_2.$$

Excesul de Ag^+ nu deranjează, titrarea trebuie efectuată însă repede, deoarece în prezenţa indicatorului, Ag^+ din AgCl se reduce destul de uşor.

1 ml complexon III 10^{-2} *m* corespunde la 2,0059 mg Hg.

7. **Determinarea plumbului** se poate efectua la $pH = 10$ şi în prezenţă de erio T [59]. Pentru a se menţine în soluţie la $pH = 10$ se foloseşte tartrat de sodiu şi de potasiu (5 ml soluţie 1 *m* pentru 30 mg Pb^{2+} în 100 ml). Se adaugă 2 ml soluţie tampon cu $pH = 10$ ($NH_4OH + NH_4Cl$) şi se titrează la 40—50°C pînă la trecerea culorii de la roşu la albastru.

Determinarea în prezenţă de violet de pirocatechină [60] (5 picături soluţie apoasă 0,1%) se efectuează la $pH = 5,5$, realizat prin adaos de urotropină (soluţie 10%). Se titrează pînă la trecerea culorii de la albastru la galben. În decursul titrării, soluţia se menţine la $pH = 5,5$ cu ajutorul soluţiei de urotropină.

Scanned with OKEN Scanner

În prezenţă de xilenoloranj [37] (2—3 picături soluţie apoasă 0,1%) se titrează la pH = 5—6 (tampon acetat sau urotropină) pînă la virajul culorii de la roşu la galben.

Determinarea se poate efectua şi în prezenţă de ditizonă [38] (1 p indicator +200 p NH_4Cl) la pH = 3,5—6,4 (tampon acid acetic + acetat) în soluţie acetonică 35% sau alcoolică 50%. Adaosul de 5 ml piridină pentru 50 ml soluţie îmbunătăţeşte virajul indicatorului de la roşu la galben-verzui.

În prezenţă de Cu-PAN [36], plumbul se poate determina la pH = 3—4,5 în aceleaşi condiţii ca zincul.

În prezenţă de Cu-PAN se lucrează în modul următor. Soluţia care conţine 20—60 mg Pb în 40—50 ml se aduce la pH = 5, apoi i se adaugă 5 ml soluţie tampon acid acetic + acetat cu pH = 5, 2—3 picături indicator (soluţie alcoolică 0,1%), 5 picături soluţie de complexonat cupric $5 \cdot 10^{-2}$ m şi un egal volum de acetonă sau alcool etilic. Are loc reacţia:

$$Pb^{2+} + CuY^{2-} \rightleftharpoons PbY^{2-} + Cu^{2+},$$

iar Pb^{2+} se titrează cu complexon III 10^{-2} m pînă la schimbarea culorii de la roşu (CuI) la galben (I) ($CuI + H_2Y^{2-} = CuY^{2-} + I + 2H^+$)

1 ml complexon III 10^{-2} m corespunde la 2,0719 mg Pb.

8. **Determinarea manganului** se poate efectua în prezenţă de erio T în mediu alcalin [61]. Se lucrează în modul următor. Soluţiei acide care conţine cel mult 25 mg Mn i se adaugă 4—5 cristate de clorhidrat de hidroxilamină sau acid ascorbic (pentru a împiedica oxidarea Mn^{2+}). Se neutralizează cu NaOH, apoi se aduce la pH = 10 cu 5 ml soluţie tampon NH_4Cl + + NH_4OH şi se titrează pînă la trecerea culorii de la roşu la albastru. În aceleaşi condiţii se poate titra şi în prezenţă de violet de pirocatechină (virajul de la verde-albastru la roşu-violet).

În cazul unor cantităţi mai mari de mangan, pentru a împiedica formarea $Mn(OH)_2$ se adaugă sare Seignette sau trietanolamină. În cazul folosirii sării Seignette titrarea se efectuează la 80°C.

Titrarea se poate efectua şi în prezenţă de fluorexon [62]. În acest scop, soluţiei acide de Mn^{2+} i se adaugă clorhidrat de hidroxilamină şi trietanolamină (1 ml), apoi se aduce la pH = 8 cu acetat de amoniu. Se adaugă indicatorul (amestec solid cu NaCl, 1 : 100) şi amoniac pînă la dispariţia fluorescenţei. În continuare se titrează cu complexon III pînă la apariţia unei fluorescenţe galbene-verzui.

1 ml complexon III 10^{-2} m corespunde la 0,5494 mg Mn.

9. **Determinarea nichelului.** Ca indicator se poate folosi murexidul [28]. În acest caz, soluţiei de titrat, care nu conţine mai mult de 15 mg Ni la 200 ml, i se adaugă indicatorul şi 5 ml soluţie tampon cu pH = 10, NH_4Cl + + NH_4OH. Se titează pînă aproape de punctul de echivalenţă, cînd se mai adaugă 10 ml amoniac concentrat. Se titrează în continuare pînă la trecerea culorii de la galben la violet.

Scanned with OKEN Scanner

Determinarea se poate efectua la $pH = 10$ (adaos 10 ml soluție tampon $NH_4Cl + NH_4OH$) și în prezență de violet de pirocatechină [50] (3—4 picături soluție apoasă 0,1%), pînă la trecerea culorii de la verde-albastru la roșu-violet.

1 ml complexon III 10^{-2} *m* corespunde la 0,5871 mg Ni.

10. **Determinarea cobaltului.** Titrarea se poate efectua în prezență de murexid [28]. În acest scop, soluției de analizat, care nu conține mai mult de 25 mg Co la 100 ml, i se adaugă indicatorul și soluția tampon cu $pH = 10$, pînă la colorarea soluției în galben. Dacă în timpul titrării cu soluția de complexon, culoarea trece la portocaliu din cauza scăderii *p*H-ului, se adaugă din nou amoniac (în picături) pînă ce revine la galben. Se termină titrarea în momentul trecerii culorii spre violet.

Determinarea se poate efectua și în prezență de violet de pirocatechină [56] (3—4 picături soluție apoasă 0,1%), la $pH = 10$ (10 ml tampon $NH_4Cl + NH_4OH$), pînă la trecerea culorii de la verde-albastru la roșu-violet.

În prezență de xilenoloranj [52] (5—6 picături soluție apoasă 0,1%) titrarea se efectuează la $pH = 5—6$ (adaos de urotropină) pînă la trecerea culorii de la roșu-violet la galben.

1 ml complexon III 10^{-2} *m* corespunde la 0,5893 mg Co.

11. **Determinarea aluminiului.** Titrarea directă a aluminiului nu este posibilă la temperatura camerei, din cauza vitezei mici de formare a complexonatului. Aproape de fierbere însă, titrarea directă este posibilă în prezența indicatorului Cu-PAN [63]. În acest scop, soluția acidă de Al^{3+} se aduce cu o soluție de acetat de amoniu 10% la $pH = 3,5$ (în prezență de albastru de bromfenol pînă la albastru-cenușiu). Se adaugă apoi repede 5 ml acid acetic glacial și se aduce la $pH = 3$ (cu acid acetic sau cu acetat de amoniu). Se aduce la fierbere și se titrează în picături și agitînd în prezență de CuY^{2-} + + PAN (2—3 picături soluție $5 \cdot 10^{-2}$ *m* CuY^{2-} + soluție alcoolică 0,1% de PAN) pînă la violet intens. La punctul de echivalență culoarea trece de la portocaliu la galben, stabil 1 minut. În tot timpul titrării soluția se menține la fierbere.

Titrarea directă (în picături) se poate efectua și în prezență de cromazurol S [33] (3 picături soluție apoasă 0,4%), la $pH = 4$ (tampon acid acetic + + acetat) și la 80 °C. La punctul de echivalență culoarea trece de la violet la galben-portocaliu.

Aluminiul se poate titra direct la fierbere și în prezență de aluminonă [39] (2—3 picături soluție apoasă 0,2%), la $pH = 4,4$ (tampon $CH_3—COOH + CH_3—COONa$). La punctul de echivalență culoarea soluției trece de la roșu la albastru-violet.

1 ml complexon III $2 \cdot 10^{-2}$ *m* corespunde la 0,5396 mg Al.

12. **Determinarea indiului** se poate efectua în prezența mai multor indicatori. Determinarea în prezență de erio T [64] se efectuează în modul următor. Soluției care conține cel mult 20 mg In i se adaugă 5—10 ml soluție de sare Seignette 1 *m*, apoi se aduce la $pH = 8 — 10$ cu amestecul

tampon de $pH = 10$, $NH_4Cl + NH_4OH$. Se titrează la fierbere (pentru a mări viteza de reacție) pînă la trecerea culorii de la roșu la albastru.

În prezență de xilenoloranj [65] (3—4 picături soluție apoasă 0,1%) se titrează la $pH = 3—4,5$ (tampon $CH_3—COONH_4 + CH_3—COOH$), pînă la trecerea culorii de la roșu-violet la galben.

Determinarea se poate efectua la $pH = 2,5$ și în prezență de Cu-PAN [36] în aceleași condiții ca Zn^{2+}, Cd^{2+} și Pb^{2+}.

1 ml complexon III 10^{-2} *m* corespunde la 1,1482 mg In.

13. **Determinarea bismutului în prezență de violet de pirocatechină** [30]. Soluția de titrat care conține cel mult 50 mg Bi la 100 ml, se aduce cu $NaHCO_3$ sau CH_3COONa la $pH = 2—3$. Se adaugă apoi 3—4 picături indicator (soluție apoasă 0,1%); soluția trebuie să fie colorată în albastru. Dacă soluția este prea acidă, se va colora în violet și în acest caz se adaugă cu atenție $NaHCO_3$ sau CH_3COONa pînă la colorarea în albastru. În continuare, se titrează cu soluție de complexon pînă la trecerea culorii de la albastru la galben.

Virajul este foarte net și se poate determina bismutul chiar în soluții $2 \cdot 10^{-3}$ *m*.

S-a constatat că dacă soluția acidă de Bi^{3+} se aduce cu NaOH, NH_4OH sau piridină pînă la început de precipitare, apoi se limpezește cu HCl ($pH = 2—3$), rezultatele titrării sînt mai mici [66].

În acest caz se admite că se formează, ca urmare a hidrolizei (la adaosul de bază), policationi, de exemplu $[Bi_6(OH)_{12}]^{6+}$, care nu reacționează cu complexonul. Folosirea bicarbonatului de sodiu sau a acetatului de sodiu pentru ajustarea *p*H-ului nu este însoțită de acest inconvenient.

Bismutul se poate titra direct și în prezență de xilenoloranj la $pH = 1—3$ și chiar în soluție de HNO_3 0,1—0,3 *n* pînă la trecerea culorii de la roșu la galben [67].

În prezență de roșu de pirogalol [31] culoarea trece de la roșu la galben-portocaliu. Toriul împiedică titrarea, iar Fe^{3+} se reduce în prealabil la Fe^{2+}

Determinarea se poate efectua, de asemenea, în prezență de PAN (1—2 picături soluție metanolică 0,1%) [68]. Se titrează în soluție acidă la $pH = 1$, pînă la trecerea culorii de la roz la galben.

1 ml complexon III 10^{-2} *m* corespunde la 2,0898 mg Bi.

14. **Determinarea fierului** se poate face în soluție acidă chiar la $pH = 1$. La $pH = 1$,

$$\alpha_H = 1,59 \cdot 10^{17} \text{ și } K_{(FeY)H} = \frac{1,26 \cdot 10^{25}}{1,59 \cdot 10^{17}} = 7,49 \cdot 10^7 \approx 10^8,$$

astfel încît după cum rezultă din datele cuprinse în tabela 119, chiar pentru o soluție 10^{-2} *m*, $\Delta pFe \simeq 1,72$ pentru o precizie de $\pm$ 1%. Titrarea se poate efectua la $pH = 2—3$, în prezență de acid salicilic sau sulfosalicilic [28] (1—2 ml soluție 10%, viraj de la portocaliu la galben), de tiron (1—2 ml soluție 1%, la 40 °C, viraj de la galben-verzui la galben), sau în prezență de KSCN.

Scanned with OKEN Scanner

Soluţia care conţine 20—70 mg Fe se aduce la pH = 2—3, i se adaugă 1—2 ml indicator (soluţie 1%) (pentru KSCN se adaugă 0,2 g) la 100 ml şi se titrează cu complexon $2 \cdot 10^{-2}$ m pînă la trecerea culorii de la roşu la galben (culoarea complexonatului feric). Deoarece ionii Fe^{3+} formează cu ionul $CH_3—COO^-$ complecşi, pentru a se obţine un viraj net, tamponul acid acetic + acetat se adaugă în cantitate mică.

Ca indicator se poate folosi şi amestecul KSCN + p-anisidină [69] (2 picături soluţie obţinută prin amestecarea a 50 ml soluţie apoasă care conţine 9,7175 g KSCN şi 50 ml soluţie alcoolică care conţine 1,2315 g p-anisidină). Se titrează la pH = 2—3 pînă la trecerea culorii de la violet la galben.

Acetilacetona [70] (3—4 picături soluţie alcoolică 5% la 50 ml) sau esterul acetilacetic (1 ml soluţie alcoolică 50% la 50 ml) se pot folosi, de asemenea, ca indicatori. Titrarea se efectuează la pH = 1,1—2,1 pînă la trecerea culorii de la roşu-violet la galben. Se obţin rezultate exacte pentru cantităţi de fier de la 4,5—400 mg, dacă pH-ul soluţiei nu creşte în timpul titrării peste valoarea 2,1.

Determinarea se poate efectua şi în prezenţă de indicator redox, albastru-variamin B [43] (0,2 g amestec solid 1 p indicator + 300 p NaCl), la pH = 1,7 — 2,8. Către sfîrşitul titrării, soluţia de complexon se adaugă în picături, iar la punctul de echivalenţă, culoarea trece de la albastru-violet la galben.

Bi^{3+}, Zr^{4+} şi Th^{4+} jenează.

1 ml soluţie $2 \cdot 10^{-2}$ m de complexon corespunde la 1,1169 mg Fe.

15. **Determinarea vanadiului** în prezenţă de Cu-PAN [36] se efectuează după prealabila reducere la VO^{2+}. Se lucrează în soluţie cu pH = 3,5—5,0, în care prin adaos de acid ascorbic se reduce vanadiul odată cu colorarea soluţiei în albastru. Soluţia astfel colorată se aduce la fierbere, odată cu trecerea culorii la albastru-verde, dacă s-a adăugat suficient acid ascorbic. Se adaugă acum 3—4 picături soluţie $5 \cdot 10^{-2}$ m de CuY^{2-} şi cîteva picături soluţie metanolică 0,1% de PAN şi se titrează cu complexon III pînă la trecerea culorii de la roşu la galben.

1 ml complexon III 10^{-2} m corespunde la 0,5094 mg V.

16. **Determinarea zirconiului** în prezenţă de erio T [71] se efectuează în soluţie de HCl 2 n. Se titrează aproape de fierbere pînă la trecerea culorii de la albastru-violet la roz-violet şi final la roz.

Determinarea se poate efectua şi în prezenţă de cromazurol S [72]. Se lucrează în modul următor. Soluţiei de complexon III i se adaugă 5 picături soluţie apoasă 0,4% de indicator, apoi se titrează cu soluţia clorhidrică (1,2 n) de Zr^{4+} în preţalabil fiartă (pentru a conţine numai ioni ZrO^{2+}) pînă la trecerea culorii de la portocaliu la roz.

1 ml complexon III $2 \cdot 10^{-2}$ m corespunde la 1,8244 mg Zr.

Titrarea directă în prezenţă de ion auxiliar se realizează după schema:

$$M + M' + Z = MZ + M'Z.$$

adică în soluţia ionului M care se determină şi pentru care nu avem un indicator potrivit se adaugă un cation M′ în cantitate cunoscută, pentru care sfîrşitul titrării se poate sesiza cu uşurinţă.

Pentru obţinerea unor rezultate corecte sînt necesare două condiţii, şi anume:

a) stabilitatea complexonatului M′Z să fie egală sau mai mică decît stabilitatea complexonatului MZ şi

b) viteza de formare atît a complexonatului MZ cît şi a complexonatului M′Z să fie mare, adică reacţia de titrare să aibă loc cu ambii cationi.

Pentru calculul cantităţii de cation M se scade din consumul de complexon cantitatea corespunzătoare cationului M′ adăugat.

Trebuie menţionat că soluţia cationului auxiliar M′ se adaugă într-un astfel de volum, încît eroarea de măsurare să fie cît mai redusă, adică 10—15 ml, dacă se poate aprecia 0,05 ml, sau 2—3 ml, dacă se poate aprecia 0,01 ml etc.

Pe această cale se poate determina Ca^{2+}, Sr^{2+} şi Mn^{2+} cu adaos de Mg^{2+}, prin titrare, cu complexon III, în prezenţă de erio T, la $pH = 10$, în condiţiile titrării Mg^{2+} (p. 583). De asemenea se poate titra TiO_2^{2+} (ionul peroxititanic) cu adaos de Fe^{3+}, în prezenţă de acid sulfosalicilic (p. 588), Pb^{2+} cu adaos de Cu^{2+} în soluţie tartrică şi în prezenţă de murexid etc.

1. **Determinarea titanului** [73]. Pentru titrarea directă a titanului se foloseşte procedeul cu ion auxiliar, pentru care sfîrşitul titrării se sesizează uşor. În prealabil Ti^{4+} se trece cu apă oxigenată în ion peroxititanic TiO_2^{2+}, al cărui complexonat galben TiO_2Y^{2-} este foarte stabil. Ca ion auxiliar se foloseşte Fe^{3+}. Se lucrează în modul următor. Soluţiei de Ti^{4+} i se adaugă o cantitate cunoscută de Fe^{3+} (2—3 ml dintr-o soluţie $2 \cdot 10^{-2}$ *m*) şi puţină apă oxigenată (soluţie 3%). Se aduce la $pH = 2$ şi se titrează în prezenţă de acid salicilic (1 ml soluţie apoasă 1%), pînă la trecerea culorii de la roşu la galben pal.

Deoarece consumul de complexon III corespunde sumei $Ti^{4+} + Fe^{3+}$, trebuie să se admită că stabilitatea complexonatului TiO_2Y^{2-} este practic egală sau chiar mai mare decît aceea a complexonatului feric FeY^-.

1 ml complexon III $2 \cdot 10^{-2}$ *m* corespunde la 0,9580 mg Ti.

Titrarea prin substituţie este de asemenea o titrare directă cu ion auxiliar şi se realizează conform schemei:

$$M + M'Z \rightleftharpoons MZ + M'.$$

Aşadar, soluţiei cationului M i se adaugă un exces din soluţia complexonatului M′Z, astfel încît echilibrul de mai sus se deplasează spre dreapta. Cationul M′ rezultat din reacţie se titrează apoi după unul din procedeele descrise. Condiţia fundamentală a realizării acestui procedeu de titrare este următoarea: $K_{MZ} > K_{M'Z}$.

De obicei, M′Z este complexonatul de magneziu (MgY^{2-}), iar magneziul rezultat din reacţie se titrează cu complexon III în prezenţă de erio T la $pH = 10$. Se mai foloseşte, de asemenea, şi complexonatul de mangan (MnY^{2-}) şi de zinc (ZnY^{2-}) etc.

Condiția $K_{MZ} > K_{M'Z}$ nu este suficientă. Mai este necesar ca reacția de substituție să se petreacă cu viteză mare. Astfel, de exemplu, deși $K_{FeY^-} \gg K_{AlY^-}$, totuși, reacția:

$$Fe^{3+} + AlY^- = Al^{3+} + FeY^-$$

este lentă la temperatura obișnuită și nu s-ar putea folosi în scopul dozării fierului.

Tocmai de aceea la determinarea indirectă a aluminiului, excesul de complexon se poate titra cu o soluție de Fe^{3+}.

Titrarea prin substituție se folosește ori de cîte ori nu există un indicator, potrivit pentru determinarea directă a cationului M, dar există unul corespunzător lui M'.

Prepararea complexonatului $M'Z(M' = Mg^{2+}, Zn^{2+})$. Se pleacă de la soluții echimolare de Na_2H_2Y și de M'. Se amestecă în volume, egale, se aduce la pH = 10 cu soluție tampon $NH_4Cl + NH_4OH$ și se stabilește dacă există în exces complexon sau M'. În acest scop, într-o porțiune din soluția obținută se adaugă puțin erio T. Soluția trebuie să se coloreze în, violet-murdar. Colorarea în roșu indică un exces de Mg^{2+}, respectiv de Zn^{2+}, colorarea în albastru indică un exces de Na_2H_2Y. Prin adăugarea cu atenție a unei soluții diluate de cation, respectiv de complexon, și prin încercări repetate, se poate atinge echivalența, obținîndu-se astfel o soluție bună de MgY^{2-}, respectiv de ZnY^{2-}.

Complexonatul de Cu^{2+} se prepară în mod analog, dar se va folosi ca indicator murexidul, care cu excesul de metal se colorează în galben. Soluția care conține exces de complexon va fi colorată în roșu.

1. **Determinarea calciului în prezență de erio T** [74] Soluția care nu conține mai puțin de 40 mg Ca la 100 ml, se neutralizează în prealabil cu NaOH, apoi se aduce la pH = 10 cu soluție tampon de $NH_4Cl + NH_4OH$ (2 ml pentru 100 ml soluție de analizat). Se adaugă apoi 1 ml soluție 10^{-1} m de MgY^{2-} Are loc reacția:

$$Ca^{2+} + MgY^{2-} \rightleftharpoons CaY^{2-} + Mg^{2+}$$

și se titrează cu complexon III pînă ce culoarea virează de la roșu la albastru.

1 ml soluție 10^{-2} m de complexon III corespunde la 0,4008 mg Ca.

2. **Determinarea stronțiului în prezență de erio T** [49]. Se realizează cu ajutorul complexonatului de magneziu. Deși stabilitatea celor doi complexonați este foarte apropiată, $K_{SrY} = 4{,}27 \cdot 10^8$, $K_{MgY} = 4{,}90 \cdot 10^8$, în amoniacal la pH = 10, se admite o ușoară labilizare a complexonatului de magneziu prin formarea unui complex instabil de magneziu cu NH_3.

Soluției neutre de Sr^{2+} i se adaugă 10 ml MgY^{2-} 10^{-1} m, apoi se aduce la pH = 10 cu 2—3 ml tampon $NH_4Cl + NH_4OH$ și se titrează în prezență de erio T pînă la trecerea culorii de la roșu la albastru.

1 ml complexon III 10^{-2} m corespunde la 0,8762 mg Sr.

3. **Determinarea bariului în prezență de erio T** [49]. Soluția care conține mai puțin de 70 mg Ba la 100 ml se neutralizează; i se adaugă apoi 1 ml soluție 1 *m* de NH_4Cl și 10 ml ZnY^{2-} 10^{-1} *m* (pentru 100 ml soluție). Are loc reacția:

$$Ba^{2+} + ZnY^{2-} + 4NH_3 \rightleftharpoons BaY^{2-} + [Zn(NH_3)_4]^{2+}.$$

În continuare se adaugă 4 ml amoniac concentrat ($d = 0{,}91$) și se titrează Zn^{2+} rezultat, pînă la virajul culorii de la roșu la albastru.

1 ml soluție 10^{-2} *m* de complexon III corespunde la 1,3734 mg Ba.

4. **Determinarea mercurului în prezență de erio T** [28]. Soluției de analizat (concentrația mercurului să fie mai mică decît 50 mg la 100 ml) i se adaugă 5 ml MgY^{2-} 10^{-1} *m* apoi 2 ml soluție tampon cu $pH = 10$ (pentru 100 ml). Are loc reacția:

$$Hg^{2+} + MgY^{2-} \rightleftharpoons HgY^{2-} + Mg^{2+},$$

iar megneziul rezultat se titrează pînă la virajul culorii de la roșu la albastru. Determinarea mercurului din cianură nu este posibilă.

1 ml soluție 10^{-2} *m* de complexon III corespunde la 2,0059 mg Hg.

5. **Determinarea plumbului în prezență de erio T** [75] Soluției care conține 20—60 mg Pb^{2+} i se adaugă 10 ml soluție MgY^{2-} $5 \cdot 10^{-2}$ *m*, apoi se neutralizează cu NaOH. Are loc reacția:

$$MgY^{2-} + Pb^{2+} \rightleftharpoons PbY^{2-} + Mg^{2+},$$

iar magneziul rezultat se titrează la $pH = 10$ (tampon $NH_4OH + NH_4Cl$) cu complexon III în modul cunoscut. Determinarea se poate efectua în aceleași condiții și în prezență de ZnY^{2-}.

1 ml complexon III 10^{-2} *m* corespunde la 2,0719 mg Pb.

6. **Determinarea manganului în prezență de erio T** [61]. Soluției care conține 2—15 mg Mn i se adaugă acid ascorbic sau hidroxilamină (pentru a împiedica oxidarea manganului), se încălzește 1—2 min, apoi se adaugă 10 ml soluție $5 \cdot 10^{-2}$ *m* MgY^{2-} și se neutralizează. După ce se aduce la $pH = 10$ cu tampon $NH_4Cl + NH_4OH$, se titrează în prezență de erio T pînă la trecerea culorii de la roșu la albastru.

1 ml soluție 10^{-2} *m* de complexon III corespunde la 0,5494 mg Mn.

7. **Determinarea cromului în prezență de erio T** [76] prin intermediul manganului respectiv a complexonatului de mangan se efectuează în modul următor. Soluției care conține 2—5 mg Cr în 100 ml i se adaugă 5 ml MnY^{2-} $5 \cdot 10^{-2}$ *m* și 0,2 g acid ascorbic, apoi se aduce la $pH = 2—4$ și se fierbe 15 min. După răcirea se aduce la $pH = 9 - 10$ cu tampon $NH_4Cl + NH_4OH$ și se titrează Mn^{2+} cu complexon III în prezență de erio T pînă la virajul indicatorului de la roșu la albastru.

1 ml complexon III 10^{-2} *m* corespunde la 0,5200 mg Cr.

8. **Determinarea vanadiului în prezenţă de erio T** [76] prin intermediul manganului, respectiv al complexonatului de mangan, se poate efectua după reducerea vanadatului la VO^{2+}. În acest scop, soluţiei slab acide a vanadatului i se adaugă 0,5 — 1,0 g Na_2SO_3 şi se fierbe o dată cu colorarea în albastru. Se răceşte şi se adaugă un exces din soluţia $5 \cdot 10^{-2}$ *m* de MnY^{2-} (1 ml pentru 2 mg V), se aduce cu acid acetic la pH = 3—4, apoi se fierbe scurt timp. După răcire se adaugă 0,2 g acid ascorbic, se neutralizează cu NaOH, apoi se aduce la pH = 9 — 10 cu tampon $NH_4Cl + NH_4OH$ şi se titrează Mn^{2+} în prezenţă de erio T cu complexon III pînă la trecerea culorii de la roşu la albastru.

1 ml complexon III 10^{-2} *m* corespunde la 0,5094 mg V.

9. **Determinarea argintului** [77]. Determinarea se bazează pe următoarea reacţie de substituţie:

$$[Ni(CN)_4]^{2-} + 2Ag^+ = 2[Ag(CN)_2]^- + Ni^{2+}$$

care are loc din cauza stabilităţii mai mari a cianocomplexului de argint faţă de cianocomplexul de nichel. Nichelul rezultat se titrează cu complexon III.

Se procedează astfel. Soluţia care conţine 0,2 — 0,3 g tetracianonichelat în 50 ml apă se aduce la pH = 10 cu 5 ml soluţie tampon $NH_4OH + NH_4Cl$. Se adaugă apoi soluţia de Ag^+ şi se titrează Ni^{2+} cu H_2Y^{2-} în prezenţă de murexid pînă la trecerea culorii de la galben la violet.

1 ml soluţie complexon III 10^{-2} *m* corespunde la 2,1574 mg Ag.

Cianocomplexul de nichel se prepară astfel: se dizolvă 20 g $NiSO_4 \cdot 7H_2O$ în 50 ml apă, se adaugă în porţiuni 20 g KCN. Rezultă o soluţie galbenă-brună, iar la fundul vasului se depun cristale albe de K_2SO_4. Se adaugă 100 ml alcool şi se trage la trompă. Filtratul se evaporă pe baia de apă pînă aproape de uscare, apoi se amestecă şi cînd reziduul a devenit aproape tare se adaugă 50 ml alcool. Se lasă să se răcească, se trage la trompă, apoi se spală de 2 ori cu 3 ml alcool. Substanţa astfel obţinută se lasă în strat subţire să se usuce la aer, o dată cu îndepărtarea prin carbonatare a excesului de KCN.

Titrarea indirectă se realizează conform schemei:

$$M + Z_{(în\ exces)} \rightleftharpoons MZ\ ;\quad Z_{(exces)} + M' \rightleftharpoons M'Z.$$

Aşadar, soluţiei cationului de dozat M i se adaugă un exces dintr-o soluţie titrată de complexon care se titrează apoi cu un alt cation M'.

Este necesară utilizarea titrării indirecte dacă nu există un indicator potrivit pentru cazul dat, sau dacă viteza reacţiilor M + Z = MZ şi M + I = MI este prea mică. De asemenea, dacă la pH-ul la care trebuie să se lucreze (la care stabilitatea complexonatului este suficient de mare), cationul de dozat nu se poate menţine în soluţie, va trebui de asemenea să se folosească o titrare indirectă.

Scanned with OKEN Scanner

În cazul unor reacţii $M + Z \rightleftharpoons MZ$ foarte lente (Cr^{3+} + In^{3+}, Al^{3+}), după adaosul complexonului în exces, este necesar să se încălzească sau chiar să se fiarbă soluţia.

Excesul de complexon se va titra cu o soluţie de $MgSO_4$, $ZnSO_4$ sau $MnSO_4$, în condiţiile în care aceşti cationi se titrează direct cu complexonul folosit.

Pentru a se obţine rezultate corecte la titrarea indirectă, este necesar, evident, ca la titrarea excesului de complexon să se îndeplinească nu numai condiţiile unei titrări directe, $M' + Z$, dar şi ca $K_{M'Z} < K_{MZ}$. În caz contrar, desigur după ce tot excesul de complexon a fost consumat de soluţia cationului M'($Z + M' = M'Z$), în continuare va avea loc şi reacţia:

$$MZ + M' = M'Z + M.$$

Numai dacă se alege un astfel de indicator, încît acesta să-şi schimbe culoarea cu cationii M, această condiţie nu este necesar a fi îndeplinită. În acest caz, sfîrşitul titrării va fi indicat nu de reacţia:

$$M' + I \rightleftharpoons M'I,$$

ci de reacţia:

$$I + M \rightleftharpoons MI.$$

Astfel, de exemplu, pentru dozarea indirectă a Cu^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Zn^{2+}, excesul de complexon nu va putea fi titrat cu o soluţie de Fe^{3+} în prezenţă de acid sulfosalicilic sau de alt indicator pentru Fe^{3+}, întrucît $K_{FeY} > K_{MY}$ şi pînă la urmă se va titra tot complexonul adăugat, nu numai cel aflat în exces.

O excepţie o avem numai în cazul în care viteza reacţiei:

$$MZ + M' = M'Z + M$$

este foarte mică. În acest caz, reacţia:

$$I + M' = M'I$$

petrecîndu-se cu viteză mare, se obţine un viraj al indicatorului persistent cîteva secunde şi astfel se poate observa sfîrşitul titrării.

Această situaţie o găsim la determinarea indirectă a Al^{3+}. Reacţia:

$$AlY^- + Fe^{3+} = FeY^- + Al^{3+}$$

se petrece cu viteză atît de mică, deşi:

$$\frac{K_{FeY}}{K_{AlY}} = \frac{1{,}26 \cdot 10^{25}}{1{,}35 \cdot 10^{16}} = 9{,}33 \cdot 10^{8}$$

încît în prezenţă de acid sulfosalicilic se obţine un viraj net, persistent 4—5 secunde.

1. **Determinarea cobaltului şi nichelului în prezenţă de tiocianat.** După adaosul excesului de complexon, soluţia se aduce la $pH = 4,6—6,0$ cu soluţie de $CH_3—COONH_4$ 3 *m*, apoi i se adaugă 5 ml KSCN 50% pentru 100 ml şi atîta acetonă încît la sfîrşitul titrării concentraţia sa să fie 50%. Se titrează cu soluţia de $CoCl_2$ pînă la colorarea în albastru [78].

Titrarea excesului de complexon III cu $CoCl_2$ se poate efectua cu punct final extras [46] în prezenţă de KSCN şi $[As(C_6H_5)_3CH_3]Cl$ în modul următor. Soluţiei care conţine 2—15 mg Co i se adaugă în exces soluţia de complexon, apoi amoniac pînă la colorarea în albastru a turnesolului, 2 ml soluţie tampon cu $pH = 10$ ($NH_4Cl + NH_4OH$), 5 ml soluţie KSCN 50%, 3 ml soluţie $[As(C_6H_5)_3CH_3]Cl$ 1% şi 10 ml cloroform. În continuare se titrează cu soluţie de $CoCl_2$, într-un flacon închis agitînd pînă la colorarea cloroformului în albastru.

1 ml complexon III 10^{-2} *m* corespunde la 0,5871 mg Ni sau la 0,5893 mg Co.

2. **Determinarea plumbului în prezenţă de tiocianat** [79] se execută în aceleaşi condiţii ca pentru vanadiu (p. 597), dar fără adaos de reducător (acid ascorbic sau hidroxilamină) şi fără să se fiarbă.

1 ml complexon III 10^{-2} *m* corespunde la 2,0719 mg Pb.

3. **Determinarea aluminiului în prezenţă de xilenoloranj** [80, 81]. După adaosul soluţiei de complexon III în exces se aduce la $pH = 5$ cu tampon acetat şi se încălzeşte 5—10 minute la 50—60°. După răcire la temperatura camerei se titrează cu $ZnSO_4$ în prezenţă de xilenoloranj (5—10 picături soluţie apoasă 0,1%) pînă la trecerea culorii de la galben la roşu.

1 ml complexon III 10^{-2} *m* corespunde la 0,2698 mg Al.

4. **Determinarea aluminiului în prezenţă de acid sulfosalicilic** [82]. Soluţiei de analizat, i se adaugă un exces din soluţia de complexon III de titru cunoscut, se aduce la $pH \simeq 6,5$ cu o soluţie de NaOH, apoi se adaugă pentru 100 ml soluţie 10 ml soluţie tampon de acid acetic + acetat (volume egale de soluţie 10^{-1} *m* de CH_3COOH şi soluţie $5,6 \cdot 10^{-1}$ *m* de CH_3COONa).

După o scurtă fierbere, se răceşte, se adaugă 1—2 ml acid sulfosalicilic 10% şi se titrează cu o soluţie de $FeCl_3$ pînă la virajul culorii la roşu. În timpul titrării *p*H-ul nu va trebui să scadă sub 4. De aceea se controlează *p*H-ul şi la nevoie se adaugă din nou soluţie tampon.

Cu toate că stabilitatea complexonatului de fier este cu mult mai mare decît a celui de aluminiu, reacţia inversă:

$$AlY^- + Fe^{3+} = FeY^- + Al^{3+}$$

care ar fi însoţită de descompunerea complexului FeI, provocînd deci un viraj nestabil, se petrece totuşi cu o viteză foarte scăzută în aceste condiţii ($pH > 4$), astfel încît virajul este net.

1 ml complexon III $2 \cdot 10^{-2}$ *m* corespunde la 0,5396 mg Al.

Scanned with OKEN Scanner

5. **Determinarea aluminiului (titanului) în prezență de benzidină** [45]. Soluției de analizat i se adaugă un exces din soluția de complexon III, apoi se alcalinizează cu amoniac în prezență de fenolftaleină. Se decolorează cu puțin acid clorhidric (3—4 picături), se adaugă 5 ml soluție tampon acid acetic + acetat de amoniu (1 litru apă cu 500 g acetat de amoniu + + 20 ml acid acetic glacial), apoi 1 ml soluție 0,2% de fericianură de potasiu, 1 ml soluție 0,1% de benzidină în acid acetic. În continuare, se titrează excesul de complexon cu o soluție de acetat de zinc pînă la colorarea soluției în albastru persistent.

1 ml complexon III $2 \cdot 10^{-2}$ *m* corespunde la 0,5396 mg Al, respectiv la 0,9580 mg Ti.

6. **Determinarea cromului în prezență de acid sulfosalicilic.** Soluției de analizat, care nu trebuie să conțină mai mult de 4 mg Cr la 100 ml, i se adaugă un exces de soluție complexon III, se aduce la *p*H = 4,5 cu o soluție tampon de acid acetic + acetat, se fierbe cinci minute. Se formează complexonatul de crom și soluția se colorează în roz-violet-pal. Se răcește, se adaugă 1—2 ml acid sulfosalicilic 10% și se titrează cu soluție de $FeCl_3$ pînă la virajul culorii la roșu; *p*H-ul poate să ajungă pînă la 1,5 [83].

1 ml complexon III 2.10^{-2} *m* corespunde la 1,0399 mg Cr.

7. **Determinarea cromului în prezență de tiocianat și baze organice** [84]. Soluția care conține cel mult 1 mg Cr în 20 ml se tratează cu un exces dintr-o soluție $4 \cdot 10^{-3}m$ de complexon III, se fierbe 4—5 min, apoi se răcește la temperatura camerei, se aduce la *p*H = 5 cu CH_3COONH_4, se adaugă 1—2 ml soluție saturată de KSCN 1 ml soluție de oxină (1% în acetonă) și atîta acetonă încît să fie în concentrație de 80%. În continuare se titrează cu o soluție de $CoCl_2$ $10^{-2}m$ pînă la colorarea soluției în albastru sau în albastru-verzui (compusul $R_2[Co(SCN)_4]$; R = cationul de oxină).

Titrarea se poate efectua și cu punct final extras [46]. În acest caz, soluției care conține 2—10 mg Cr în 100 ml i se adaugă un exces din soluția de complexon III $10^{-2}m$, apoi se aduce la *p*H = 5 cu o soluție de CH_3COONH_4 și se fierbe 8—10 minute. Se răcește, se aduce la *p*H = 8,5 cu 2 ml dintr-o soluție tampon de $NH_4Cl + NH_4OH$ (50 ml amoniac concentrat $d = 0,88$ + +2,5 g NH_4Cl la 1 000 ml apă), se adaugă 5 ml KSCN 50 %, 3 ml $[P(C_6H_5)_3CH_3]Cl$ 1 % și 10 ml cloroform. În continuare se titrează în flacon închis cu soluția de complexon III, agitînd pînă la colorarea cloroformului în albastru (se extrage compusul $R_2[Co(SCN)_4]$; R=cationul sării de fosfoniu).

1 ml complexon III 10^{-2} *m* corespunde la 0,5200 mg Cr.

8. **Determinarea titanului în prezență de xilenoloranj** [85]. Soluției de Ti^{4+} i se adaugă 1—2 ml H_2O_2 30% și un exces din soluția de complexon III, apoi se alcalinizează cu amoniac la rece. Se acidulează cu acid acetic, apoi se adaugă încă 1—2 ml acid acetic glacial și excesul de complexon se titrează sub 20°C cu $Bi(NO_3)_3$ $5 \cdot 10^{-2}m$, în prezență de xilenoloranj (2—3 picături soluție apoasă 0,1%) pînă în trecerea culorii de la galben la roșu. Virajul este net, iar eroarea pentru 60 mg Ti este de cel mult ±0,4%.

Scanned with OKEN Scanner

Prin adaos de H_2O_2 se formează ionii TiO_2^{2+}, apoi complexonatul de peroxititanil TiO_2Y^{2-} galben, foarte stabil.

1 ml complexon III $5 \cdot 10^{-2}$ *m* corespunde la 2,395 mg Ti.

9. **Determinarea ceriului în prezență de acid sulfosalicilic sau tiron** [86]. Soluției de sare cerică care conține 5—60 mg Ce^{4+} în 50 ml i se adaugă un exces de complexon III $2 \cdot 10^{-2}$ *m* și se lasă 10—15 min. la tempretura camerei, după care se aduce la *p*H = 5 cu tampon acid acetic+acetat. Excesul de complexon III se retitrează cu $FeCl_3$ $2 \cdot 10^{-2}$ *m* în prezență de acid sulfosalicilic (0,5 ml soluție apoasă 5%) sau de tiron (5 picături soluție apoasă 1%) pînă la trecerea culorii de la galben-verzui la roșu-portocaliu, respectiv la albastru-vrezui.

1 ml complexon III $2 \cdot 10^{-2}$ *m* corespunde la 2,8024 mg Ce.

10. **Determinarea vanadiului (IV) în prezență de erio T** [76]. Înainte de adaosul soluției de complexon III, soluția slab acidă de vandat se reduce cu 0,5—1 g Na_2SO_3 și se fierbe o dată cu colorarea în albastru. Se răcește și se adaugă un exces de complexon III 10^{-2}*m*, apoi se aduce cu acid acetic la *p*H = 3—4, se fierbe scurt timp. După răcire se adaugă 0,1 g acid ascorbic, se neutralizează cu NaOH, apoi se aduce la *p*H = 9—10 cu tampon NH_4Cl+NH_4OH și se titrează excesul de complexon cu $MnSO_4$ pînă la trecerea culorii de la albastru la roșu.

1 ml complexon III 10^{-2} *m*, corespunde la 0,5094 mg V.

11. **Determinarea molibdenului în prezență de PAN** [87]. Molibdenul pentavalent formează cu complexonul III un chelat foarte stabil de compoziție $Na_2(MoO_2)_2Y$, astfel încît există posibilitatea titrării indirecte a acestui metal. Se lucrează în modul următor. Soluției aproape neutre de mobildat i se adaugă un exces din soluția de Na_2H_2Y $5 \cdot 10^{-2}$ *m*, 5 g acid tartric și 2—3 g sulfat de hidrazină. Se acidulează cu 2 ml H_2SO_4 (1 : 1), apoi se fierbe 5 min. Fără a se răci se aduce cu amoniac conc. la *p*H = 4, se adaugă 1/3 din volum alcool și 5—8 picături de indicator (soluție etanolică 0,1%), apoi se titrează cu o soluție de $CuSO_4$ $5 \cdot 10^{-2}$*m* pînă la virajul indicatorului de la galben la violet.

Metalele alcalino-pămîntoase și manganul nu deranjează. W^{6+}, Ti^{4+}, Nb^{3+} și Ta^{5+} se maschează cu acid tartric în condițiile de lucru, iar Th^{4+}, Al^{3+}, Ce^{3+} și U^{4+} se complexează cu fluorură. Cl^-, SO_4^{2-}, NO_3^-, PO_4^{3-} nu deranjează.

1 ml complexon III 5.10^{-2} *m* corespunde la 9,594 mg Mo.

12. **Determinarea uraniului în prezență de xilenoloranj** [65]. Soluției de sare de uranil i se adaugă un exces de complexon III 10^{-2} *m* și 0,2—0,5 g acid ascorbic. Se fierbe 15 min pentru reducerea UO_2^{2+} la U^{4+} și pentru formarea complexonatului UY (reacția: $U^{4+} + H_2Y^{2-} = UY + 2H^+$ este lentă). Se răcește la temperatura camerei și se titrează excesul de complexon III ca o soluție de $Th(NO_3)_4$ 10^{-2} *m*, în prezență de xilenoloranj (2—3 pică-

turi soluţie apoasă 0,1%), pînă la trecerea culorii de la galben la roşu-violet. Dacă soluţia conţine mai mult de 5 mg U în 50 ml, virajul nu este net, deoarece sărurile de U^{4+} sînt verzi.

1 ml complexon III 10^{-2} *m* corespunde la 2,3803 mg U.

Procedee speciale. Prin procedee speciale de titrare complexometrică a soluţiilor care conţin un singur cation se înţeleg acele metode care nu aparţin nici unuia din procedeele amintite mai sus. Se vor descrie cîteva metode.

1. **Determinarea sodiului după precipitarea ca $NaZn(UO_2)_3(CH_3\text{-}COO)_9$.** Din soluţia de analizat sodiul se precipită ca acetat triplu de uranil, zinc şi sodiu, cu un exces dintr-o soluţie de acetat de uranil şi zinc (soluţia de acetat de uranil şi zinc se prepară astfel: a) 20 g acetat de uranil+12 g acid acetic 30%+100 ml apă; b) 60 g acetat de zinc+6g acid acetic 30%+100 ml apă; cele două soluţii se amestecă şi după 24 ore se filtrează).

Are loc următoarea reacţie:

$$6UO_2(CH_3COO)_2 + 3Zn(CH_3COO)_2 + 2NaX =$$
$$= 2NaZn(UO_2)_3(CH_3COO)_9 + ZnX_2.$$

Precipitatul obţinut se filtrează şi se spală la început cu alcool 95% saturat cu acetat de uranil, zinc şi sodiu şi la urmă cu alcool absolut, apoi se aduce împreună cu filtrul într-un flacon şi se tratează întîi cu o soluţie 10% de carbonat de amoniu pînă la dizolvare şi apoi cu 3 ml soluţie tampon de NH_4Cl+NH_4OH ($pH = 10$). Are loc următoarea reacţie:

$$NaZn(UO_2)_3(CH_3COO)_9 + 9(NH_4)_2CO_3 = 3(NH_4)_4[UO_2(CO_3)_3] +$$
$$+ CH_3COONa + Zn(CH_3COO)_2 + 6CH_3COONH_4.$$

În continuare se titrează zincul cu complexon III în prezenţă de erio T pînă la trecerea culorii de la roşu la albastru [88].

1 ml complexon III 10^{-2} *m* corespunde la 0,2299 mg Na.

Din precipitat se poate determina şi uraniul [89].

În acest scop precipitatul spălat se dizolvă în 25—100 ml apă (dacă se filtrează prin creuzet filtrant A_1, chiar aici), apoi se adaugă un exces dintr-o soluţie 10^{-2} *m* de complexon III şi 0,2—0,5 g acid ascorbic. Se fierbe 15 minute pentru reducerea UO_2^{2+} la U^{4+}, apoi se răceşte la temperatura camerei şi se titrează excesul de complexon cu o soluţie de $Th(NO_3)_4$ în prezenţă de xilenoloranj (2—3 picături soluţie apoasă 0,1%) pînă la trecerea culorii de la galben la roşu-violet. Un viraj net se obţine numai dacă în 50 ml soluţie se află cel mult 5 mg U.

1 ml complexon III 10^{-2} *m* corespunde la 0,0766 mg Na.

2. **Determinarea potasiului după precipitarea ca $K_2Na[Co(NO_2)_6]$.** În soluţia de analizat (10 ml) căreia i s-a adăugat în prealabil 3 ml alcool şi 1 ml HNO_3 (1 : 15) se precipită potasiul, sub formă de $K_2Na[Co(NO_2)_6]$, cu 1 g hexanitrocobaltiat de sodiu dizolvat în 5 ml apă. (În aceste condiţii —

mediu de HNO_3—compoziția precipitatului este constantă.) Se ține 15 min. pe baia de apă și se lasă apoi în repaus 3—4 ore. După filtrare se spală în mici porțiuni cu un amestec de 60 ml alcool 95%+40 ml apă, pînă ce lichidul devine incolor. Precipitatul se dizolvă în HCl conc., se diluează cu apă și se aduce aproape de neutralizare prin adaos de amoniac. Se adaugă apoi un exces de complexon III, se aduce la $pH = 10$ cu 10 ml soluție tampon de $NH_4Cl + NH_4OH$ și se titrează cu $ZnSO_4$ în prezență de erio T, pînă la trecerea culorii de la albastru la roșu [90].

Titrul soluției de complexon III se exprimă în K și se va stabili cu K_2SO_4 (standard secundar) în aceleași condiții ca la determinarea potasiului.

1 ml complexon III 10^{-2} *m* corespunde la 0,782 mg K.

Excesul de complexon poate fi determinat și cu $CoCl_2$ în prezență de tiocianat și acetonă (p.595) sau cu punct final extras în prezență de SCN^-, $[As(C_6H_5)_3CH_3]Cl$ și cloroform (p.595).

3. Determinarea potasiului după precipitarea ca $K[B(C_6H_5)_4]$. Tetrafenilboraților solubili formează cu sărurile de potasiu un precipitat greu solubil ($S = 5 \cdot 10^{-9}$), după reacția:

$$K^+ + [B(C_6H_5)_4]^- = K[B(C_6H_5)_4].$$

Precipitatul se descompune cu o soluție de complexonat mercuric după reacția:

$$K[B(C_6H_5)_4] + 4HgNa_2Y + 7H_2O = 4Na_2H_2Y + 4C_6H_5—Hg—OH + KH_2BO_3.$$

Rezultă deci complexon III, care se determină prin titrare cu Mg^{2+}.

Se procedează în modul următor. Soluției neutre care conține cel mult 10 mg K la 50 ml i se adaugă 0,5 ml HCl conc. și 10 ml soluție de tetrafenilborat de sodiu (3 g tetrafenilborat de sodiu în 100 ml apă, se scutură 1 min. cu 0,5 g Al_2O_3 și se filtrează; primul filtrat tulbure se reduce pe filtru). Se agită din cînd în cînd și după 5 min. se filtrează. Se spală de 2—3 ori cu o soluție saturată de tetrafenilborat de potasiu, apoi de 2—3 ori cu apă.

Precipitatul cu hîrtia de filtru se aduce în același pahar în care a avut loc precipitarea, se acoperă cu puțină apă, apoi se adaugă un exces dintr-o soluție de complexonat mercuric $5 \cdot 10^{-2}$ *m* (3 ml pentru 1 mg K) și se fierbe pînă la dizolvarea precipitatului (2—3 minute). Se răcește la 40—50°C și se aduce la $pH = 10$ cu 5 ml soluție tampon $NH_4NO_3 + NH_4OH$. În continuare, complexonul rezultat se titrează cu $MgSO_4$ în prezență de erio T pînă la virajul indicatorului de la albastru la roșu.

Complexonul rezultat se poate titra și cu $Zn(CH_3COO)_2$ în prezență de PAN [91] (2—3 picături soluție alcoolică 0,1%) și la $pH = 5—6,5$, realizat cu amestecul tampon rezultat prin adaosul de acid acetic glacial la o soluție de CH_3COONa 2,5 *m* pînă la $pH = 6—6,3$. La sfîrșitul titrării culoarea trece de la galben la roșu. Pentru un viraj mai net se pot adăuga 1—2 picături albastru de metilen (soluție 0,1% în apă).

Dizolvarea se poate face pe pîlnie în, N,N-dimetilformamidă [92].

Scanned with OKEN Scanner

Înainte se sparge hîrtia de filtru şi lichidul se prinde în paharul în care s-a făcut precipitarea. După dizolvarea precipitatului în cît mai puţină dimetilformamidă (8—10 ml), se spală de 2—3 ori cu cîte 1 ml apă. În continuare se adaugă un exces din soluţia de HgY^{2-} $5 \cdot 10^{-2} m$ (3 ml pentru 1 mg K), se aduce la pH = 4,5—6 şi se diluează la 200 ml. În continuare se neutralizează cu NaOH, se aduce la pH=10 cu tampon $NH_4NO_3+NH_4OH$ (40 g NH_4NO_3 se dizolvă în 150 ml apă, se aduce cu amoniac la pH=10, apoi se diluează la 500 ml) şi se titrează cu o soluţie de $Mg(NO_3)_2$ în prezenţă de erio T (soluţie 0,1% în metanol, pînă la albastru clar). La sfîrşitul titrării culoarea trece de la albastru la roşu.

Trebuie menţionat că dizolvarea precipitatului în acetonă duce la rezultate greşite, deoarece chiar solventul pune în libertate complexon din complexonatul mercuric.

1 ml soluţie de Mg^{2+} sau Zn^{2+} 10^{-2} m corespunde la 0,09776 mg K.

Soluţia de complexonat mercuric $5 \cdot 10^{-2} m$ se obţine prin amestecarea în cantităţi echivalente a unei soluţii de complexon III $10^{-1}m$ cu $Hg(NO_3)_2$ $10^{-1}m$. Se aduce cu NaOH la pH = 6,8 şi se verifică excesul de complexon III, respectiv de Hg^{2+}, cu ajutorul xilenoloranjului (soluţie 0,1% în alcool de 95%) într-un volum de 3—4 ml. Soluţia va fi colorată în roşu dacă are exces de Hg^{2+} şi în galben dacă are axces de Na_2H_2Y. În acest caz se adaugă întregii soluţii complexon III, respectiv azotat mercuric. După cîteva încercări se poate obţine o soluţie care nu conţine în exces nici Hg^{2+}, nici Na_2H_2Y.

Verificarea excesului de Hg^{2+} şi de Na_2H_2Y se poate face şi în prezenţă de erio T, după un prealabil adaos de 1 ml soluţie complexonat de magneziu de $5 \cdot 10^{-2} m$.

4. **Determinarea argintului după reducerea cu mercur** [93].

Soluţiei de Ag^+ i se adaugă un exces dintr-o soluţie titrată de complexon III şi 1 g urotropină. Se diluează la 50 ml, apoi pentru îndepărtarea oxigenului se barbotează bioxid de carbon timp de 3—4 min, după care se introduc 5 ml mercur. Se închide flaconul cu un dop şi se scutură 3 minute. Are loc reacţia:

$$2Ag^+ + Hg = 2Ag + Hg^{2+}.$$

Soluţia care conţine HgY^{2-} şi H_2Y^{2-} se decantează într-un flacon şi se spală de 2—3 ori cu apă. Se aduce la pH=10 cu amoniac concentrat şi se titrează excesul de complexon cu $ZnSO_4$ în prezenţă de erio T pînă la trecerea culorii de la albastru la roşu.

1 ml complexon III 10^{-2} m corespunde la 2,1574 mg Ag.

5. **Determinarea sodiului şi potasiului.** Soluţia care conţine unul din aceşti cationi se trece printr-o coloană de cationit în forma RMg. Are loc următoarea reacţie de schimb.

$$RMg + 2M^+ = RM + Mg^{2+}.$$

Magneziul rezultat se titrează direct la pH=10 cu complexon III, în prezenţă de erio T [94].

Pentru obţinerea cationitului în forma RMg se procedează în modul următor. Răşina, indiferent sub ce formă s-ar afla, se ţine în prealabil 12—15 ore în apă, pentru îmbibare, apoi se aduce într-un tub de sticlă cu diametrul 0,5—1,0 cm şi înălţimea de 20—30 cm. În partea inferioară a tubului se introduce un dop de vată de sticlă pentru a împiedica pătrunderea cationitului în partea îngustă prevăzută cu un robinet. Se toarnă apoi prin partea superioară o soluţie 10% de HCl, care se lasă să curgă cu un debit de 2—3 ml/min, timp de 7—8 ore. Se spală apoi cu apă distilată, lăsînd robinetul deschis, pînă la reacţie neutră. Întreaga cantitate de răşină trece astfel în forma RH.

Pentru a trece acum răşina în forma RMg se toarnă în tub o soluţie 10% de $MgCl_2$ care se lasă să curgă cu un debit de 2—3 ml/min, pînă la reacţie neutră. Se mai lasă să curgă încă 20—30 ml soluţie de $MgCl_2$, apoi se spală cu apă distilată pînă la îndepărtarea completă a Mg^{2+} şi cu încă 40—50 ml apă. În acest mod răşina trece în forma RMg, conform reacţiei $RH+Mg^{2+}=RMg+2H^+$. Este absolut necesar ca răşina să treacă integral în forma RMg, deoarece, altfel, în urma reacţiei cu ionul alcalin, ar rezulta şi ioni H^+ care nu se pot titra cu complexon III. Lipsa acidului rezultat în urma reacţiei de schimb cu sarea de magneziu constituie un indiciu al trecerii intregrale a răşinii în forma RMg.

De asemenea este necesar ca soluţia ionului alcalin să nu conţină nici un alt cation, deoarece altfel, se va schimba o cantitate de magneziu mai mare şi rezultatul analizei va fi eronat.

Soluţia de analizat (20—25 ml, care conţine cel puţin 2 mg cation alcalin) se toarnă prin partea superioară şi se lasă să curgă cu un debit de 2—3 ml/min. Se adaugă în continuare apă distilată pînă ce volumul lichidului scurs este de 1—2 ori mai mare (pînă la îndepărtarea ionilor Mg^{2+}). În soluţia obţinută se titrează magneziul.

1 ml complexon III 10^{-2} m corespunde la 0,4598 mg Na şi 0,782 mg K.

Dsigur că după acest procedeu se poate determina şi suma $Na^+ + K^+$.

În urma trecerii soluţiei cu sarea alcalină, o parte a cationitului a trecut în forma RM′ (M′=Li^+, Na^+, K^+). Din această cauză, pentru determinările ulterioare este necesar să se treacă tot cationitul din coloană în forma RMg. În acest scop este suficientă o singură trecere prin coloană cu un debit de 2—3 ml/min a unui volum de 20—25 ml soluţie 10% de $MgCl_2$. Se spală apoi cu apă pînă la îndepărtarea ionilor Mg^{2+} şi încă cu 40—50 ml apă (cu robinetul complet deschis). După spălarea cu apă pînă la o nouă determinare, răşina trebuie să fie complet acoperită cu apă (0,5—1 cm), iar tubul se închide cu un dop.

Observaţie. Este necesar ca anionul sării alcaline să nu formeze o combinaţie greu solubilă cu Mg^{2+} (carbonat, fosfat etc.) În caz contrar sarea greu solubilă de magneziu rămîne în coloana de cationit şi evident determinarea va fi în întregime eronată.

Scanned with OKEN Scanner

c. Titrarea amestecurilor de cationi

Prin titrarea amestecurilor de cationi se înţelege determinarea fiecăruia din cationii care se găsesc într-o anumită soluţie. Pentru atingerea acestui scop, există în general următoarele două variante:

— se determină suma tuturor cationilor şi apoi individual $n-1$ cationi, astfel încît ultimul se va determina prin diferenţă, sau

— se determină individual toţi cationii din amestec.

Iată care sînt procedeele folosite pentru titrarea amestecurilor de cationi.

Complexarea selectivă. Soluţei, care conţine — alături de cationul M care urmează a fi determinat cu complexonul Z— şi alţi cationi N, P etc., i se adaugă un complexant A care formează complecşi numai cu aceşti cationi. Pentru a se putea titra cationul M, evident, este necesar ca stabilitatea complecşilor NA_n, PA_n etc. să fie mai mare decît stabilitatea complexonaţilor NZ, PZ etc., adică alături de racţia $M + Z = MZ$ să nu aibă loc şi reacţiile: $[NA_n]+Z=NZ+nA$, $[PA_n]+Z=PZ+nA$ etc.

Astfel, metalele alcalino-pămîntoase se pot titra la pH=10 cu complexon III în prezenţa multor cationi, ca, de exemplu, Ag^+, Cu_2^+, Hg^{2+}, Fe^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Zn^{2+} şi Cd^{2+}, prin complexarea acestora cu KCN.

2,3-dimercapto-l-propanolul (BAL) [95] formează complecşi incolori, solubili în amoniac, care nu sînt descompuşi de complexonul III cu Sn^{4+}, Sn^{2+}, Sb^{3+}, Sb^{5+}, Hg^{2+}, Cd^{2+} şi Zn^{2+}.

Hg^{2+} se poate complexa cu I^- sub formă de $[HgI_4]^{2-}$ în prezenţa multor cationi care nu dau ioduri greu solubile sau ioduri complexe (Zn^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Mn^{2+}, Mg^{2+}, Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+}).

Fe^{3+} şi Al^{3+} se pot complexa cu trietanolamină [96] în prezenţă Mn^{2+}, Mg^{2+} şi Ca^{2+}.

Cu^{2+} se poate complexa cu tiouree în prezenţa Fe^{3+} (în acest caz, pentru a împiedica reducerea Fe^{3+} la Fe^{2+}, Fe^{3+} se complexează în prealabil cu NH_4F).

Acidul tioglicolic [97] formează în mediu alcalin complecşi incolori care nu sînt descompuşi de complexonul III, cu Pb^{2+}, Bi^{3+}, Cd^{2+}, Ag^+, Hg^{2+}, Zn^{2+}, Tl^+, In^{3+}, Sn^{2+} şi Sn^{4+}.

Acetilacetona [98] formează complecşi care nu sînt descompuşi la pH=5—6 de complexonul III, cu Fe^{3+}, Al^{3+}, Be^{2+}, Pd^{2+} şi UO_2^{2+}; Zn^{2+} şi Pb^{2+} se pot astfel determina în prezenţa lor.

Al^{3+}, Mg^{2+} şi Ca^{2+} se pot complexa cu NH_4F în prezenţa Zn^{2+}, Cd^{2+}, Ni^{2+} şi Cu^{2+}.

2,3-dimercaptopropansulfonatul de sodiu (unitiol) [99] formează complecşi stabili în mediu alcalin cu Zn^{2+}, Cd^{2+}, Hg^{2+}, Pb^{2+}, Sn^{2+}, Sn^{4+}, As^{3+}, Sb^{3+} şi Bi^{3+}. Cu^{2+} şi Mg^{2+} se pot determina astfel în prezenţa lor.

Cu^{2+} se complexează cu $Na_2S_2O_3$ (complex de Cu^+) în prezenţa Cd^{2+}, Zn^{2+} şi Ni^{2+}.

Scanned with OKEN Scanner

Cu^{2+} şi Hg^{2+} se pot complexa cu cisteină [100] la $pH=5-6$ în prezenţa de Zn^{2+}, Pb^{2+}, Ca^{2+}, Ni^{2+}, Al^{3+} şi Fe^{3+}.

Hg^{2+} poate fi complexat cu tiouree. Se formează complexul $[Hg(SCN_2H_4)_2]^{2+}$ foarte stabil.

Decomplexarea selectivă se bazează pe stabilitatea diferită a complecşilor care se obţin în prealabil cu un anumit complexant. Astfel, dacă în soluţia care conţine Zn^{2+} sau Cd^{2+} împreună cu unul din cationii Co^{2+}, Ni^{2+}, Hg^{2+}, Cu^{2+} sau Ag^{+} se complexează cu KCN şi apoi se adaugă aldehidă formică, are loc descompunerea cianurii complexe de Zn^{2+}, respectiv de Cd^{2+}. Reacţia se petrece între anionul CN^- rezultat din disocierea complexului format şi aldehida formică:

$$CN^- + CH_2O + H_2O = CN-CH_2-OH + OH^-$$

respectiv:

$$[Zn(CN)_4]^{-2} + 4CH_2O + 4H_2O = Zn^{2+} + 4CN-CH_2-OH + 4OH^-.$$

În continuare Zn^{2+}, respectiv Cd^{2+}, rezultat din reacţia de decomplexare, se va putea titra în prezenţa Cu^{2+}, Ni^{2+}, Hg^{2+}, Co^{2+} şi Ag^{+}, ale căror cianuri sînt stabile în prezenţă de aldehidă formică.

Rezultate mai bune la decomplexare se obţin cu cloral sub formă de hidrat de cloral, care reacţionează în modul următor:

$$Cl_3CCHO + CN^- + H_2O = Cl_3C-C\begin{matrix}\diagup OH\\ -CN\\ \diagdown H\end{matrix} + OH^-,$$

respectiv:

$$[Zn(CN)_4]^{2-} + 4Cl_3CCHO + 4H_2O = Zn^{2+} + 4Cl_3C-C\begin{matrix}\diagup H\\ -CN\\ \diagdown H\end{matrix} + 4OH^-.$$

Descompunerea selectivă a complexonaţilor. Printr-o titrare directă sau indirectă se titrează suma tuturor cationilor din soluţie. Se adaugă în continuare un decomplexant al complexonaţilor care s-au format, iar complexonul rezultat din reacţie se titrează cu un anumit cation.

Astfel, de exemplu, într-un amestec de metal alcalino-pămîntos cu unul din cationii Co^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+} şi Ag^{+}, se titrează suma celor doi cationi, apoi prin adaos de KCN, are loc reacţia:

$$MY^{2-} + 4CN^- = [M(CN)_4]^{2-} + Y^{4-},$$

iar complexonul rezultat se titrează cu Mg^{2+}.

În cazul unui amestec de Hg^{2+} sau Cu^{2+} cu Co^{2+}, Ni^{2+}, Zn^{2+}, Cd^{2+} etc. se titrează suma cationilor prezenţi în soluţie cu exces de complexon care se retitrează cu Mg^{2+}. Se descompune, apoi selectiv la $pH = 5{,}5$ cu ajutorul cisteinei numai HgY^{2-}, respectiv CuY^{2-}, după reacţia:

$$HgY^{2-} + \text{cisteină} + 2H^+ = H_2Y^{2-} + Hg^{2+}\cdot\text{cisteină};$$

respectiv

$$CuY^{2-} + \text{cisteină} + 2H^+ = H_2Y^{2-} + Cu^{2+} \cdot \text{cisteină}.$$

Complexonul astfel rezultat se titrează cu Pb^{2+}.

Complexonatul de aluminiu se descompune cu NaF după reacţia:

$$AlY^- + 6F^- + 2H^+ = [AlF_6]^{3-} + H_2Y^{2-},$$

iar complexonul rezultat se poate titra cu Cu^{2+}.

Complexonatul de titan se poate descompune cu $(NH_4)_2HPO_4$, iar complexonul rezultat se determină cu Cu^{2+}.

Complexonatul de cadmiu este descompus de dietilditiocarbamatul de sodiu după reacţia:

$$CdY^{2-} + 2NaSR = Cd(SR)_2 + Y^{4-} + 2Na^+,$$

iar complexonul rezultat se titrează cu Mg^{2+}.

Precipitarea selectivă. Cu un reactiv potrivit se precipită ionii care jenează. Astfel, într-un amestec de $Mg^{2+} + Ca^{2+}$, se va precipita Ca^{2+} cu $(NH_4)_2CO_3$, Na_2WO_4 sau cu $(NH_4)_2MoO_4$ (de fapt $(NH_4)_6Mo_7O_{24}$), iar în filtrat se titrează Mg^{2+}.

Un alt exemplu este acela al amestecului $Pb^{2+} + Cu^{2+} + Zn^{2+} + Cd^{2+}$ etc. Cu H_2SO_4 se precipită plumbul ca $PbSO_4$, care se dizolvă în exces de complexon III în mediu alcalin ($PbSO_4 + Na_4Y = Na_2SO_4 + PbNa_2Y$). Excesul de complexon se titrează cu Mg^{2+}.

Din amestecul $Al^{3+} + Mg^{2+} + Zn^{2+} + Cu^{2+}$, aluminiul se precipită ca benzoat bazic, de unde după dizolvare în HCl se poate determina.

Extracţia selectivă. În prealabil se creează condiţiile necesare unei extracţii cu un dizolvant organic. Astfel, încît într-un amestec Fe^{3+} şi Al^{3+}, în soluţie clorhidrică, se extrage numai Fe^{3+} cu metilizobutil-cetonă. În faza apoasă se determină apoi Al^{3+}.

Variaţia de pH. După cum s-a arătat, stabilitatea complexonaţilor depinde mult de concentraţia ionilor H^+, astfel încît există posibilitatea ca prin titrare la diferite valori ale pH-ului să se determine pe rînd cationii dintr-un amestec.

Fie un amestec de doi cationi M şi M' ai căror complexonaţi sînt de stabilităţi diferite, respectiv $K_{MZ} > K_{M'Z}$. La adaosul complexonului Z au loc reacţiile:

$$M + Z = MZ$$

$$M' + Z = M'Z$$

astfel încît, pentru a-i determina, trebuie să se cunoască intervalul de pH la care stabilităţile celor doi complexonaţi, MZ, la primul punct de echivalenţă, şi M'Z, la al doilea punct de echivalenţă, să fie suficient de mari.

Precizia titrări, adică concordanţa, respectiv dispersia rezultatelor este în legătură cu virajul indicatorului, aşa după cum s-a mai arătat, în sensul că, cu cît variaţia de pM în jurul punctului de echivalenţă este mai mare,

cu atît virajul indicatorului va fi mai net şi sesizarea sfîrşitului titrării va fi mai uşoară.

Dacă se admite că intervalul de viraj al indicatorilor folosiţi în complexometrie este de aproximativ două unităţi de pM, atunci după datele din tabela 119 rezultă că pentru o concentraţie a cationului de $10^{-2}\,m$ şi pentru o precizie de $\pm 1\%$ va trebui să avem $K_{(MZ)H} \geqslant 10^8$, iar pentru $e = \pm 0{,}1\%$, va trebui ca $K_{(MZ)H} \geqslant 10^{10}$ ($\Delta p\mathrm{M} = 1{,}72$).

În tabela 120 se dau valorile minime ale constantelor de formare $K_{(Mz)H}$ pentru concentraţiile 10^{-1}, 10^{-2} şi $10^{-3}m$ şi pentru $e = \pm 1\%$ şi $e = \pm 0{,}1\%$, astfel încît în jurul punctului de echivalenţă să fie $\Delta p\mathrm{M} = 1{,}72$, respectiv 0,84.

Deoarece (formula V.7):

$$K_{(MZ)H} = \frac{K_{MZ}}{\alpha_H},$$

rezultă că:

$$\alpha_H = \frac{K_{MZ}}{K_{(MZ)H}}.$$

Pentru a afla acum valoarea $[H^+]$, respectiv, pH-ul la care:

$$\alpha_H = \frac{K_{MZ}}{K_{(MZ)H}},$$

ar trebui rezolvată ecuaţia de gradul n:

$$\alpha_H = 1 + \sum_{i=1}^{n} [H^+]^i \prod_{i=1}^{i} K_{H_iZ} \qquad (V.5')$$

Practic, se obţin aceleaşi valori prin interpolarea liniară a datelor din tabela 112 sau grafic, pe curba $\lg \alpha_H - p\mathrm{H}$ (fig. 71).

Dacă se cunoaşte, chiar aproximativ, concentraţia cationului M, se evaluează $K_{(MZ)H}$ în funcţie de această concentraţie, prin interpolarea liniară a datelor din tabela 120 sau grafic pe dreapta $\lg K_{(MZ)H} - pc$ (fig. 77). Se calculează apoi α_H şi mai departe pH-ul corespunzător.

Tabela 120

Valorile $K_{(MZ)H}$ pentru $\Delta p\mathrm{M} = 1{,}72$ şi 0,84, în funcţie de concentraţia cationului M şi de precizia ± 1 % sau $\pm 0{,}1\%$

c	$\Delta p\mathrm{M} = 1{,}72$		$\Delta p\mathrm{M} = 0{,}84$	
	$e = \pm 1\%$	$e = \pm 0{,}1\%$	$e = \pm 1\%$	$e = \pm 0{,}1\%$
$10^{-1}m$	10^7	10^9	10^6	10^8
$10^{-2}m$	10^8	10^{10}	10^7	10^9
$10^{-3}m$	10^9	10^{11}	10^8	10^{10}

Să considerăm deci cazul unui amestec de doi cationi M şi M′ în concentraţii diferite c şi c', astfel încît $K_{MZ} > K_{M'Z}$ şi $= \frac{[M]}{[M']} = r = \frac{c}{c'}$. La primul punct de echivalenţă se vor forma ambii complexonaţi, MZ în proporţia de $a\%$, iar M′Z, evident în proporţie de $r(100-a)\% = b\%$. Deoarece în soluţia care conţine cei doi complexonaţi ionul Z se va găsi în echilibru cu ambii cationi, din expresia celor două constante de formare se poate scrie:

$$[Z] = \frac{[MZ]}{[M]K_{MZ}} = \frac{[M'Z]}{[M']K_{M'Z}},$$

respectiv:

$$\frac{K_{MZ}}{K_{M'Z}} = \frac{[MZ][M']}{[M'Z][M]} \qquad (V.20)$$

Dacă V_1 este volumul iniţial, iar V_2 este volumul final, la primul punct de echivalenţă vom avea:

$$[MZ] = \frac{acV_1}{100V_2}, \quad [M] = [MZ'] = \frac{r(100-a)c'V_1}{100V_2} \text{ şi}$$

$$[M'] = \frac{c'V_1}{V_2} - [M'Z] = \frac{100c' - (100-a)rc'}{100} \cdot \frac{V_1}{V_2}.$$

După înlocuire în (V.20) se obţine:

$$\frac{K_{MZ}}{K_{M'Z}} = \frac{10^2a - 10^2ar + a^2r}{10^4r - 2\cdot 10^2ar + a^2r} \qquad (V.21)$$

respectiv:

$$\frac{c}{c'} = \frac{10^2a}{\frac{K_{MZ}}{K_{M'Z}}(10^4 - 2\cdot 10^2a + a^2)10^2a + a^2}. \qquad (V.21')$$

La limită $\frac{K_{MZ}}{K_{M'Z}} = 1$, adică amestecul M+M′ se va comporta ca un singur cation M ori M′.

În tabela 121 sînt trecute valorile raportului $\frac{K_{MZ}}{K_{M'Z}}$ calculate cu ajutorul relaţiei (V.21) pentru $a = 99\%$ şi 99,9%, în funcţie de valoarea raportului $\frac{c}{c'}$ considerînd că viteza reacţiei $M + Z = MZ$ este foarte mare.

Scanned with OKEN Scanner

Tabela 121

Valoarea raportului $\frac{K_{MZ}}{K_{M'Z}}$

$\frac{c}{c'}$	$a = 99\%$	$a = 99{,}9\%$	$\frac{c}{c'}$	$a = 99\%$	$a = 99{,}9\%$
99	1	$9{,}09 \cdot 10^3$	10^{-1}	$9{,}89 \cdot 10^4$	$9{,}99 \cdot 10^6$
10	$8{,}91 \cdot 10^2$	$9{,}89 \cdot 10^4$	10^{-2}	$9{,}90 \cdot 10^5$	$9{,}99 \cdot 10^7$
1	$9{,}80 \cdot 10^3$	$9{,}98 \cdot 10^5$	10^{-3}	$9{,}90 \cdot 10^6$	$9{,}99 \cdot 10^8$

Rezultă aşadar că la primul punct de echivalenţă, în cazul titrării unui amestec de cationi, cu cît raportul $\frac{[M]}{[M']}$ este mai mare, cu atît raportul $\frac{K_{MZ}}{K_{M'Z}}$ poate fi mai mic pentru a se obţine rezultate suficient de exacte.

În continuare, cationul M' se va putea titra cu o precizie suficientă, dacă pH-ul soluţiei atinge o astfel de valoare, pentru care, în funcţie de concentraţia sa, constanta de formare $K_{(M'Z)H}$ este suficient de mare, pentru ca $\Delta pM \geqslant 1{,}7$ (sau 0,84). În acest scop, cu ajutorul formulei $\alpha_H = \frac{K_{MZ}}{K_{(MZ)H}}$, se calculează valoarea coeficientului de reaprtiţie α_H, prin interpolare grafică pe curba $\lg \alpha_H - p$H (fig. 71).

La titrarea unui amestec de mai mulţi cationi, pentru treptele intermediare pînă la penultima, condiţiile unei titrări suficient de precise, vor fi calculate ca şi în cazul primului punct de echivalenţă de la titrarea unui amestec de doi cationi.

Este important să se observe că, la titrarea ultimului cation, pH-ul soluţiei va trebui să aibă o asemenea valoare, încît complexonaţii cationilor formaţi anterior să nu se descompună, formînd hidroxocomplecşi sau chiar hidroxizi.

Fie acum cîteva amestecuri din care urmează să se titreze cationii pe rînd — diferite valori de pH — cu complexon III.

1. **Amestecul** $Fe^{3+} + Al^{3+}$;

$$[Fe^{3+}] = 2 \cdot 10^{-2} \text{ şi } [Al^{3+}] = 5 \cdot 10^{-2}.$$

Deoarece:

$$\frac{K_{FeY}}{K_{AlY}} = \frac{1{,}26 \cdot 10^{25}}{1{,}35 \cdot 10^{16}} = 9{,}33 \cdot 10^8,$$

utilizînd formula (V.21'), rezultă că Fe^{3+} se va complexa primul, în proporţie 99,9%, chiar cînd:

$$\frac{[Fe^{3+}]}{[Al^{3+}]} = \frac{1}{936}.$$

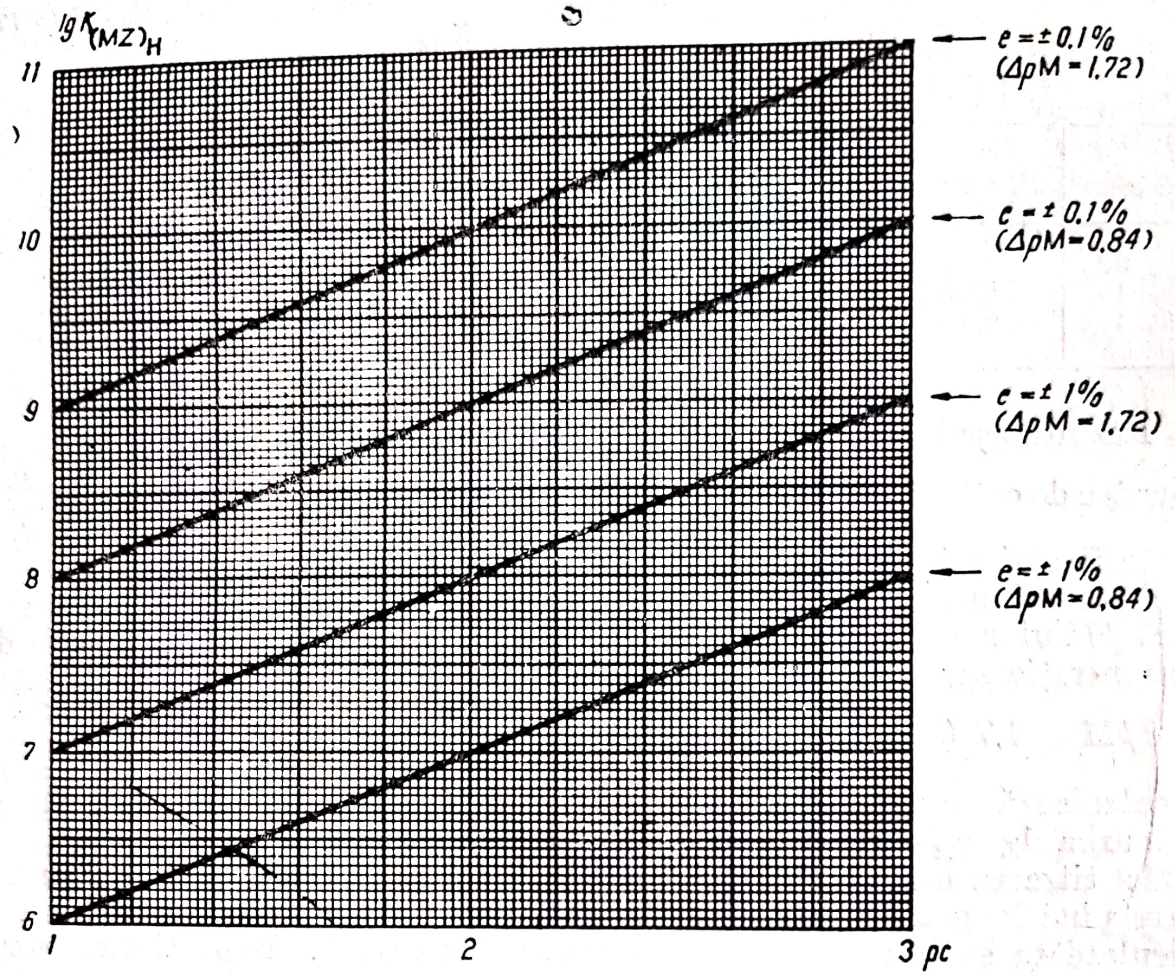


Fig. 77. Valoarea minimă a $\lg K_{(MZ)H}$ pentru $(\Delta pM)_{e=\pm 0,1\%} = 1,72$, $(\Delta pM)_{e=\pm 0,1\%} = 1,72$, $(\Delta pM)_{e=\pm 1\%} = 0,84$ şi $(\Delta pM)_{e=\pm 01,\%} = 0,84$, funcţie de $-\lg[M] = pc$.

Pentru a stabili pH-ul la care se poate titra Fe^{3+}, la o concentraţie iniţială de $2 \cdot 10^{-2} m$ ($pc = 1,70$) pentru $e = \pm 0,1\%$, şi $\Delta p\text{Fe} = 1,72$, $K_{(FeY)H} = 5 \cdot 10^9$.

Mai departe:

$$\alpha_H = \frac{K_{FeY}}{K_{(FeY)H}} = \frac{1,26 \cdot 10^{25}}{5 \cdot 10^9} = 2,52 \cdot 10^{15},\ \lg \alpha_H = 15,40 \text{ şi } pH = 1,50.$$

Pentru titrarea Al^{3+} în concentraţie $5 \cdot 10^{-2} m$ şi pentru $\Delta p\text{M} = 1,72$ la o precizie de $\pm 0,1\%$, prin interpolare liniară (tabela 120) ori cu ajutorul graficului din figura 77 se obţine $K_{(AlY)H} = 2 \cdot 10^6$, astfel încît:

$$K_{(AlY)H} = \frac{K_{AlY}}{K_{(AlY)H}} = \frac{1,35 \cdot 10^{16}}{2 \cdot 10^9} = 6,75 \cdot 10^6,\ \lg \alpha_H = 6,83 \text{ şi } pH = 4,80.$$

Pentru o precizie de $\pm 1\%$,

$$K_{(AlY)H} = 2 \cdot 10^7,\ \alpha_H = \frac{1,35 \cdot 10^{16}}{2 \cdot 10^7} = 6,75 \cdot 10^8,\ \lg \alpha_H = 8,83 \text{ şi } pH = 3,80.$$

Rezultă deci că Fe^{3+} se va putea titra cu o precizie de cel puţin $\pm 0{,}1\%$ la $pH \geqslant 1{,}50$ ceea ce corespunde unei variaţii de pM de cel puţin 1,72 la $pH = 1{,}50$. Pentru $pH > 1{,}50$, $\Delta pM > 1{,}72$.

Al^{3+} se va putea titra cu o precizie $\pm 1\%$ la $pH \geqslant 3{,}80$, iar cu o precizie de $\pm 0{,}1\%$ la $pH \geqslant 4{,}80$.

2. **Amestecul** $Fe^{3+} + Zn^{2+} + Ca^{2+}$;

$$[Fe^{3+}] = 2 \cdot 10^{-2},\ [Zn^{2+}] = 10^{-2},\ [Ca^{2+}] = 5 \cdot 10^{-2}.$$

Deoarece:

$$\frac{K_{FeY}}{K_{ZnY}} = \frac{1{,}26 \cdot 10^{25}}{3{,}16 \cdot 10^{16}} = 3{,}99 \cdot 10^{8},$$

Fe^{3+} se va putea complexa primul într-o proporţie de 99,96% chiar pentru:

$$\frac{[Fe^{3+}]}{[Zn^{2+}]} = \frac{1}{100} = \frac{c}{c'}.$$

Deoarece concentraţia în Fe^{3+} este aceeaşi ca şi în exemplul anterior, pentru o precizie de cel puţin $\pm 0{,}1\%$, titrarea trebuie efectuată la $pH \geqslant 1{,}50$.

Pentru titrarea Zn^{2+} în concentraţie 10^{-2} m şi pentru $e = \pm 0{,}1\%$,

$$K_{(ZnY)H} = 10^{10},$$

astfel încît:

$$\alpha_H = \frac{3{,}16 \cdot 10^{16}}{10^{10}} = 3{,}16 \cdot 10^{6},\ \lg \alpha_H = 6{,}50 \text{ şi } pH = 4{,}95.$$

Pentru o precizie de $\pm 1\%$,

$$K_{(ZnY)H} = 10^{8},\ \alpha_H = \frac{3{,}16 \cdot 10^{16}}{10^{8}} = 3{,}16 \cdot 10^{8},\ \lg \alpha_H = 8{,}50 \text{ şi } pH = 3{,}95.$$

Rezultă deci că Fe^{3+} se va putea titra cu o precizie de cel puţin $\pm 0{,}1\%$ la $pH \geqslant 1{,}50$.

Deoarece raportul:

$$\frac{K_{ZnY}}{K_{CaY}} = \frac{3{,}16 \cdot 10^{16}}{5{,}01 \cdot 10^{10}} = 6{,}31 \cdot 10^{5},$$

şi cum:

$$\frac{[Zn^{2+}]}{[Ca^{2+}]} = \frac{10^{-2}}{5 \cdot 10^{-2}} = 2 \cdot 10^{-1} = \frac{c}{c'},$$

rezultă că Zn^{2+} se va complexa în prezenţa Ca^{2+} într-o proporţie de 99,72%.

Pentru titrarea Ca^{2+} în concentraţie $5 \cdot 10^{-2} m$ şi pentru:

$$e = \pm 0{,}1\%,\ K_{(CaY)_H} = 2.10^{9},$$

Scanned with OKEN Scanner

astfel încît:

$$\alpha_H = \frac{5{,}01 \cdot 10^{10}}{2 \cdot 10^9} = 2{,}51 \cdot 10,\ \lg \alpha_H = 1{,}40 \text{ şi } pH = 8{,}85.$$

Pentru o precizie de $\pm 1\%$, $K_{(CaY)H} = 2 \cdot 10^7$,

$$\alpha_H = \frac{5{,}01 \cdot 10^{10}}{2 \cdot 10^7} = 2{,}51 \cdot 10^3,\ \lg \alpha_H = 3{,}40 \text{ şi } pH = 6{,}85.$$

În tabela 122 se dau valorile pH-ului la titrarea unor cationi cu complexon III pentru ($e = \pm 1\%$) şi ($e = \pm 0{,}1\%$) la diferite concentraţii, precum şi pentru $\Delta pM = 1{,}72$. Cifrele din paranteză reprezintă pH-ul pentru o titrare la care $\Delta pM = 0{,}84$. Este de asemenea de precizat că titrarea cationului s-a considerat ca fiind efectuată cu o soluţie de complexon III de aceeaşi concentraţie, iar $V_2 = 2V_1$.

Tabela 122

Valorile pH-ului la titrarea unor cationi cu complexon III la diferite concentraţii pentru ($e = \pm 1\%$) şi ($e = \pm 0{,}1\%$) precum şi pentru $\Delta pM = 1{,}72$

Cationul	Complexonatul	pH pentru $e = \pm 1\%$			pH pentru $e = \pm 0{,}1\%$		
		$c = 10^{-1}$ m	$c = 10^{-2}$ m	$c = 10^{-3}$ m	$c = 10^{-1}$ m	$c = 10^{-2}$ m	$c = 10^{-3}$ m
Mg^{2+}	MgY^{2-}	8,55	9,65	(9,65)	(9,65)	—	—
Ca^{2+}	CaY^{2-}	6,70	7,60	8,50	8,50	9,65	—
Sr^{2+}	SrY^{2-}	8,65	9,70	(9,70)	(9,70)	—	—
Ba^{2+}	BaY^{2-}	9,50	(9,50)	—	—	—	—
Mn^{2+}	MnY^{2-}	4,80	5,35	5,95	5,95	6,60	7,60
Fe^{2+}	FeY^{2-}	4,50	5,05	5,60	5,60	6,20	7,00
Co^{2+}	CoY^{2-}	3,60	4,05	4,55	4,55	5,05	5,60
Ni^{2+}	NiY^{2-}	2,65	3,00	3,40	3,40	3,85	4,40
Cu^{2+}	CuY^{2-}	2,55	2,90	3,35	3,35	3,80	4,35
Zn^{2+}	ZnY^{2-}	3,50	3,95	4,45	4,45	4,95	5,50
Cd^{2+}	CdY^{2-}	3,50	3,95	4,45	4,45	4,95	5,50
Hg^{2+}	HgY^{2-}	1,65	1,95	2,25	2,25	2,55	2,90
Pb^{2+}	PbY^{2-}	2,85	3,25	3,75	3,75	4,20	4,70
Al^{3+}	AlY^{-}	3,70	4,15	4,65	4,65	5,20	5,75
Fe^{3+}	FeY^{-}	0,75	1,00	1,30	1,30	1,55	1,85
Cr^{3+}	CrY^{-}	1,30	1,60	1,90	1,90	2,20	2,50
La^{3+}	LaY^{-}	3,95	4,45	4,95	4,95	5,50	6,10
Sc^{3+}	ScY^{-}	1,30	1,60	1,90	1,90	2,20	2,50
Ga^{3+}	GaY^{-}	2,10	2,40	2,75	2,75	3,15	3,60
In^{3+}	InY^{-}	0,80	1,05	1,35	1,35	1,65	1,90
Th^{4+}	ThY	1,25	1,55	1,85	1,85	2,15	2,45
VO^{2+}	VOY^{2-}	2,60	2,95	3,35	3,35	3,80	4,30

Viteza diferită de formare a complexonaţilor.

Acest procedeu se poate folosi numai dacă în condiţiile de lucru vitezele de formare ale complexonaţilor cationilor prezenţi în soluţie diferă mult între ele. Cel mai bun exemplu în acest sens este acela al complexonatului

de crom, care la temperatura obişnuită practic nu se formează în interval de 2—5 min. cît este durata unei titrări, motiv pentru care în prezenţa cromului se pot determina foarte mulţi cationi.

În general, cationii tri- şi tetravalenţi reacţionează cu viteză mai mică cu complexonii. Prin ridicarea temperaturii, evident viteza de formare creşte şi există deci posibilitatea determinării complexometrice şi a acestor cationi.

Titrarea cu complexoni selectivi. Astfel se poate titra calciul, în prezenţa magneziului (indicator zincon), cu sarea disodică a acidului etilenglicol-bis-(-aminoetileter)-N,N'tetraacetic (H_4E), deoarece $K_{CaE} = 9{,}33 \cdot 10^{11}$, în timp ce $K_{MgE} = 1{,}62 \cdot 10^5$ [101]. Se poate, de asemenea, titra (fotometric) Cd^{2+} în prezenţa Zn^{2+} cu acelaşi complexon, deoarece $K_{CdE} = 5{,}37 \cdot 10^{16}$, în timp ce $K_{ZnE} = 6{,}31 \cdot 10^{12}$ [102].

Variaţia valenţei cationilor. Prin modificarea valenţei cationului cu ajutorul unui proces redox se pot crea condiţii potrivite titrării unui cation în prezenţa altora. Astfel, în cazul amestecului $Fe^{3+}+Bi^{3+}$, se reduce Fe^{3+} cu acid ascorbic la Fe^{2+}, care la pH=1—2 nu stînjeneşte titrarea directă a Bi^{3+} în prezenţă de violet de pirocatechină.

Dintr-un amestec de mai mulţi complexonaţi (de Cu^{2+}, Ni^{2+}, Al^{3+}, Mn^{2+}, Bi^{3+}, Zn^{2+}, Cd^{2+}) în mediu acid tioureea reduce numai Cu^{2+}, astfel încît la pH = 5,5—6,0, complexonul rezultat se poate titra cu Pb^{2+}.

Complexonatul de Co^{3+}, rezultat prin oxidarea cu H_2O_2 în mediu amoniacal a complexonatului de Co^{2+}, nu se mai descompune cu KCN ($K_{CoY} = 5{,}01 \cdot 10^{40}$) în timp ce complexonatul de Ni^{2+} se descompune. Se poate astfel determina Ni^{2+} în prezenţa Co.

Procedee combinate. Mai ales în cazul prezenţei mai multor cationi în soluţie, un singur procedeu ar fi insuficient şi de aceea se folosesc mai multe din procedeele descrise. De exemplu, la titrarea amestecului $Mn^{2+}+Ca^{2+}+Mg^{2+}$, manganul se precipită cu ditiocarbamat de sodiu ca $Mn[SCSN(C_2H_5)_2]_2$, care apoi se extrage cu cloroform şi se separă de $Ca^{2+}+Mg^{2+}$. Mai departe Ca^{2+} se poate precipita ca $CaMoO_4$, separîndu-se astfel de Mg^{2+}, sau se poate precipita Mg^{2+} ca $Mg(OH)_2$, separîndu-se de Ca^{2+}.

În cele ce urmează se vor descrie unele metode de determinare a cîtorva amestecuri de cationi.

1. **Determinarea calciului şi magneziului.** Pe o porţiune din soluţia de analizat care conţine cel mult 50 mg Ca şi cel puţin 20 mg Mg la 100 ml, după prealabila neutralizare cu NaOH şi aducerea la pH = 10 cu o soluţie tampon de NH_4Cl+NH_4OH, se determină direct ambii cationi prin titrare cu complexon III, în prezenţă de erio T [103]. Culoarea trece de la roşu la albastru.

Pe altă porţiune din soluţia de analizat se precipită magneziul şi se determină direct calciul. În acest scop soluţia de analizat se neutralizează cu NaOH şi apoi se aduce la pH = 12—13 cu o soluţie de NaOH 1*m*, din care se adaugă 10 ml pentru 100 ml soluţie de analizat. Se titrează cu complexon III în prezenţă de murexid pînă la un viraj de la roşu la violet stabil timp de 10—20 s [104].

În soluţia cu pH = 12, magneziul precipită sub formă de hidroxid, care are o solubilitate mult micşorată la acest pH.

În cazul unor cantităţi mari de magneziu, există posibilitatea coprecipitării unei părţi din Ca^{2+} la precipitatul de $Mg(OH)_2$. În scopul împiedicării acestei coprecipitări se adaugă 0,1 g acid tartric şi 0,025 g clorhidrat de hidroxilamină pentru 100 ml soluţie [105].

Adaosul de zaharoză (2 ml soluţie 20%) împiedică de asemenea coprecipitarea calciului.

Dacă soluţia conţine prea puţin magneziu, pentru a se obţine un viraj net al indicatorului la titrarea sumei ambilor cationi (complexul CaI este mai puţin stabil), în soluţie se adaugă o cantitate cunoscută de magneziu, de care, evident, se ţine socoteală la efectuarea calculelor. De asemenea se poate adăuga 2 ml complexonat de magneziu (p. 591) şi se titrează în acest caz Ca^{2+} prin substituţie (p. 591).

Calciul şi magneziul se pot determina şi în aceeaşi soluţie. În acesct scop se determină întîi calciul la pH = 13 cu complexon III în prezenţă de murexid, apoi pentru distrugerea murexidului se acidulează slab şi se aşteaptă pînă la decolorarea soluţiei (3—4 minute). La uşoară încălzire, se grăbeşte decolorarea soluţiei. Se neutralizează apoi cu NaOH şi final se aduce la pH = 10 cu tampon $NH_4Cl + NH_4OH$ şi se titrează acum magneziul în prezenţă de erio T [106].

1 ml complexon III 10^{-2} m corespunde la 0,2431 mg Mg şi 0,4008 mg Ca.

Problema determinării calciului şi magneziului prezintă o importanţă deosebită în analiza apei, minereurilor, materialelor ceramice etc.

Pentru determinarea durităţii totale a apei (suma $Ca^{2+} + Mg^{2+}$) este necesar să se înlăture ceilalţi cationi, precum şi ioniul CO_3^{2-}. Iată care este mersul determinării. Se determină întîi duritatea temporară pe 100 ml, după metoda cunoscută, prin titrare cu HCl, în prezenţă de metiloranj. În continuare se adaugă încă 1,5 ml HCl $4 \cdot 10^{-2}$ n şi se fierbe pentru îndepărtarea CO_2. Se răceşte şi se neutralizează cu NaOH, apoi se adaugă 1 ml dintr-o soluţie 1 n de KCN pentru complexarea Cu^{2+} şi a altor cationi. Se aduce acum la pH = 10 cu soluţie tampon $NH_4Cl + NH_4OH$, se adaugă 2 ml complexonat de magneziu 10^{-1} m şi se titrează cu complexon III, în prezenţă de erio T pînă la un viraj stabil de la roşu la albastru

1 ml complexon III 10^{-2} m corespunde la 0,561 grade germane.

Cu o soluţie de complexon III 10^{-1} m se pot analiza ape ce conţin pînă la 70 grade, iar cu soluţii mai concentrate, pînă la 110 grade.

Metoda este precisă şi pentru determinarea unor durităţi totale foarte mici, pînă la 0,1 grade obţinîndu-se rezultate satisfăcătoare.

2. Determinarea magneziului (manganului) în prezenţa aluminiului.

Soluţiei de analizat care conţine cel mult 120 mg Al i se adaugă 0,5—1 g NH_4Cl şi 5—20 ml trietanolamină, apoi se diluează la 150—200 ml. Se agită, apoi se adaugă 4—5 ml soluţie tampon $NH_4Cl + NH_4OH$ şi 2—3 ml NaOH 3 n, după care se titrează cu complexon III în prezenţă de erio T, agitînd energic pînă la virajul culorii de la roşu la albastru.

Înainte de adaosul de trietanolamină, soluția se tratează cu acid ascorbic (0,2—0,3 g) sau cu cîteva cristate de clorhidrat de hidroxilamină [107]. 1 ml complexon III 10^{-2} *m* corespunde la 0,243 mg Mg, respectiv la 0,5494 mg Mn.

3. **Determinarea cuprului și mercurului.** Pe o porțiune din soluția de analizat se titrează indirect suma $Cu^{2+} + Hg^{2+}$ cu exces de complexon III care se retitrează cu $CuSO_4$, în prezență de murexid, la $pH = 10$. Culoarea trece de la violet la galben. Se adaugă în continuare o soluție 1 *m* de KI; are loc următoarea reacție:

$$HgY^{2-} + 4I^- = [HgI_4]^{2-} + Y^{4-}.$$

Culoarea revine la violet și complexonul rezultat se titrează în continuare cu $CuSO_4$ (la $pH = 8$), pînă la trecerea culorii de la violet la galben-verzui [108].

1 ml complexon III 10^{-2} *m* corespunde la 0,6355 mg Cu și 2,0059 mg Hg.

4. **Determinarea zincului și cuprului în prezență de murexid** [109]. Pe o probă din soluția de analizat se determină suma celor doi cationi printr-o titrare directă în prezență de murexid. În prealabil soluția se aduce cu NaOH la $pH = 5$, se adaugă apoi 10 ml soluție de HN_4Cl 1*m* și amoniac pînă la dizolvarea precipitatului ($pH = 8 - 9$). Se titrează apoi cu o soluție de complexon III în prezență de murexid, pînă la trecerea culorii de la galben la violet.

Pe altă probă se determină numai zincul. În acest scop soluția se prelucrează întocmai ca și pentru dozarea sumei $Cu^{2+} + Zn^{2+}$, dar după formarea complecșilor cu amoniac se trec ambii cationi în cianocomplecși prin adaos de KCN (soluție 1 *m*) pînă la decolorarea soluției și încă un exces de 1 ml. Au loc recațiile:

$$[Zn(NH_3)_6]^{2+} + 4CN^- = [Zn(CN)_4]^{2-} + 6NH_3 \text{ și}$$

$$2[Cu(NH_3)_4]^{2+} + 9CN^- + H_2O = 2[Cu(CN)_4]^{3-} + CNO^- + 2NH_4^+ + 6NH_3.$$

Se decompune apoi cianocomplexul de Zn^{2+} (p. 603) cu o soluție 2% de CH_2O [110, 111], în picături, așteptînd de fiecare dată și agitînd pînă la apariția unei opalescențe de $Zn(OH)_2$. Se adaugă apoi amoniac pînă la limpezirea soluției, care, final, trebuie să aibă $pH = 8 - 9$. Dacă $pH > 9$, se va adăuga o soluție de HCl 2 *n*.

Se titrează apoi cu o soluție de complexon III în prezență de murexid la temperatura camerei pînă la trecerea culorii de la galben la violet.

La adaosul de CH_2O, cianocomplexul de zinc se descompune după reacția (lentă) astfel:

$$[Zn(CN_4)]^{2-} + 4CH_2O + 4H_2O = Zn(OH)_2 + 2OH^- + 4CN - CH_2 - OH$$

Un exces prea mare de CH_2O poate duce la descompunerea şi a cianocomplexului cupros după reacţia (lentă) astfel:

$$[Cu(CN_4)]^{3-} + 4CH_2O + 4H_2O = CuOH + 3OH^- + 4CN{-}CH_2{-}OH.$$

Ionii Cu^+ se oxidează apoi repede la Cu^{2+}, care pot bloca indicatorul erio T în cazul folosirii acestuia. Din aceste motive soluţia de CH_2O se adaugă în picături şi se aşteaptă. Dar chiar şi în aceste condiţii este greu să se evite descompunerea unor urme de cianocomplex cupros, însă oricum ioni de Cu^{2+} nu pot stînjeni titrarea zincului în prezenţă de murexid, ceea ce nu este cazul dacă se foloseşte ca indicator erio T.

1 ml complexon III 10^{-2} *m* corespunde la 0,6537 mg Zn şi 0,6355 mg Cu.

5. **Determinarea zincului (plumbului) şi mercurului** [100]. Pentru determinarea zincului (plumbului), soluţia slab acidă se aduce la pH = 6 cu 10 ml urotropină 10%. Se adaugă 0,3 — 0,5 g cisteină pentru complexarea mercurului şi se titrează în prezenţă de xilenoloranj (2—3 picături soluţie apoasă 0,1%) pînă la trecerea culorii de la roşu la galben.

Pentru determinarea mercurului se titrează suma $Zn^{2+}(Pb^{2+}) + Hg^{2+}$ la pH = 5 — 6 (adaos de urotropină) în prezenţă de xilenoloranj (virajul de la roşu la galben). În continuare se adaugă 0,3—0,5 g cisteină. Are loc reacţia:

$$HgY^{2-} + \text{cisteină} + 2H^+ = H_2Y^{2-} + Hg^{2+} \cdot \text{cisteină},$$

iar complexonul rezultat se titrează cu $Pb(NO_3)_2 \cdot 5 \cdot 10^{-2}$ *m* pînă la virajul indicatorului de la galben la roşu.

Se poate lucra pe o singură probă, dar în acest caz Zn^{2+}, respectiv Pb^{2+}, se calculează prin diferenţa între consumul de complexon de la titrarea sumei $Zn^{2+}(Pb^{2+}) + Hg^{2+}$ şi complexonul rezultat după descompunerea complexonatului de mercur cu cisteină.

1 ml complexon III $5 \cdot 10^{-2}$ *m* corespunde la 3,2685 mg Zn, respectiv la 10,3595 mg Pb şi la 10,0295 mg Hg.

6. **Determinarea zincului şi cobaltului (nichelului)** [111]. Pe o probă se determină suma $Ni^{2+} + Zn^{2+}$, respectiv $Co^{2+} + Zn^{2+}$. În acest scop soluţia care conţine cel mult 35 mg din ambii cationi la 100 ml se aduce cu NaOH pînă la pH = 5, apoi se adaugă 10 ml soluţie NH_4Cl 1 m. Se adaugă apoi indicatorul — 1 vîrf de spatulă (amestec de 1 parte murexid +200 părţi NaCl) şi, în continuare, amoniac 1 *m*, pînă cînd culoarea trece de la portocaliu la galben (pH = 8 — 9). Se titrează apoi cu o soluţie de complexon III, 10^{-2} *m* pînă la trecerea culorii de la galben la violet.

Dacă în timpul titrării culoarea revine la portocaliu (scăderea pH-ului din cauza slabei capacităţi tampon a soluţiei), se adaugă din nou amoniac pînă la trecerea culorii la galben.

Pe o altă probă se determină numai Zn^{2+} în modul următor: soluţia se aduce cu NaOH la pH = 5, apoi se adaugă o soluţie de KCN 5% pînă la dizolvarea precipitatului format şi cîteva picături în exces, deci pînă la

trecerea ambilor cationi (Ni^{2+} + Zn^{2+}, respectiv Co^{2+} + Zn^{2+}) în cianocomplecşi. Se adaugă apoi în picături o soluţie de CH_2O 3%, aşteptînd 3—4 s. după fiecare picătură. În momentul apariţiei unei opalescenţe ($Zn(OH_2)$) se mai adaugă încă 3—4 picături şi se agită puternic 2—3 min. Se diluează la 100 ml, apoi se adaugă indicatorul (un vîrf de spatulă) şi soluţie tampon NH_4Cl + NH_4OH cu pH = 10 (70 g NH_4Cl + 570 ml NH_4OH cu d = 0,90 se aduce cu apă la 1 l).

În continuare se titrează la temperatura ordinară zincul, din $[Zn(NH_3)_6]^{2+}$ cu complexon III, pînă la trecerea culorii de la galben la violet.

1 ml complexon III $10^{-2}m$ corespunde la 0,6537 mg Zn, la 0,5871 mg Ni şi la 0,5893 mg Co.

7. **Determinarea plumbului şi cuprului.** Pentru determinarea plumbului, soluţiei de analizat i se adaugă acid tartic, se neutralizează cu amoniac, apoi se complexează Cu^{2+} cu KCN solidă (pînă la decolorarea soluţiei). Se aduce la pH = 10 cu 10—15 ml tampon NH_4Cl + NH_4OH şi se titrează cu complexon III în prezenţă de erio T pînă la trecerea culorii de la roşu la albastru.

Pe o altă probă se determină suma Cu^{2+} + Pb^{2+}. Pentru aceasta, soluţiei acide i se adaugă acid tartic şi amonic în picături pînă la slab miros de amoniac odată cu colorarea lichidului în albastru intens. Se titrează apoi cu complexon III în prezentă de murexid pînă la trecerea culorii de la galben (aproape de echivalenţă) la violet.

1 ml complexon III 10^{-2} m corespunde la 2,0719 mg Pb şi 0,6354 mg Cu.

8. **Determinarea plumbului şi mercurului** [112]. Pe o porţiune din soluţia de analizat se determină suma Pb^{2+} + Hg^{2+}, prin substituţie, cu complexonat de magneziu. În acest scop, soluţiei i se adaugă MgY^{2+} 5 · 10^{-2} m în exces (pentru a substitui de la început tot Pb^{2+} şi Hg^{2+} din probă), apoi se neutralizează cu NaOH şi se aduce la pH = 10 cu tampon NH_4NO_3 + NH_4OH. În continuare se titrează cu complexon III în prezenţă de erio T pînă la trecerea culorii de la roşu la albastru.

Pentru determinarea plumbului, o altă probă se prelucrează în acelaşi mod, iar după adaosul de complexonat de magneziu se adaugă o soluţie 10% de KCN pentru descompunerea complexonatului de mercur, în cantitate de 2 ori mai mare decît aceea necesară reacţiei: HgY^{2-} + $2CN^-$ = = $Hg(CN)_2$ + Y^{4-}. În continuare se neutralizează cu HNO_3, apoi se aduce la pH = 10 cu tampon NH_4NO_3 + NH_4OH şi se titrează (Mg^{2+}) cu complexon III în prezenţă de erio T pînă la virajul culorii de la roşu la albastru.

1 ml complexon III 10^{-2} m corespunde la 2,0719 mg Pb şi 2,0059 mg Hg.

9. **Determinarea cobaltului (nichelului) şi cuprului** [100]. Pe o probă se determină suma Co^{2+} (Ni^{2+}) + Cu^{2+} cu exces de complexon III care se retitrează la pH = 5,5 (adaos de urotropină 10%) cu $Pb(NO_3)_2$ în prezenţă de xilenoloranj (2—3 picături soluţie apoasă 0,1%) pînă la virajul culorii de

la galben la roşu. În continuare se determină Cu^{2+} . Pentru aceasta, soluţiei i se adaugă 0,3—0,5 cisteină. Are loc reacţia:

$$CuY^{2-} + \text{cisteină} + 2H^+ = Cu \cdot \text{cisteină} + H_2Y^{2-},$$

iar complexonatul rezultat se determină cu $Pb(NO_3)_2$ $5 \cdot 10^{-2}$ *m* în prezenţă de xilenoloranj. Co^{2+}, respectiv Ni^{2+}, se calculează prin diferenţă, dar se poate determina şi indirect. În acest scop, soluţiei cu $pH = 2 - 3$ i se adaugă un exces de complexon III şi cisteină. Se aduce la $pH = 5,5$ cu urotropină şi se titrează la cald excesul de complexon cu $Pb(NO_3)_2$ înprezenţă de xilenoloranj. Consumul de complexon corespunde numai pentru Co^{2+}, respectiv pentru Ni^{2+}.

1 ml complexon III $5 \cdot 10^{-2}$ *m* corespunde la 2,9467 mg Co, respectiv 2,9355 mg Ni^{2+} şi la 3,177 mg Cu.

10. **Determinarea nichelului şi cobaltului** [113]. Pe o porţiune din soluţie se determină indirect suma $Ni^{2+} + Co^{2-}$, cu complexon în exces, care se retitrează la $pH = 10$, cu Mg^{2+} în prezenţă de erio T. În continuare se adaugă 2—4 ml H_2O_2 30% pentru oxidarea Co^{2+} la Co^{3+} şi formarea complexonatului cobaltic extrem de stabil ($K_{CoY^-} = 5,01 \cdot 10^{40}$). Se aşteaptă 2—3 min, apoi complexonatul de nichel se descompune cu soluţie 10% de KCN, iar complexonul rezultat se titrează cu Mg^{2+} în prezenţă de erio T la $pH = 10$ (după adaosul de KCN se controlează pH-ul şi la nevoie se corectează). Se obţine astfel cantitatea de nichel, iar cobaltul se dă prin diferenţă. Deoarece complexonatul cobaltic este colorat în roz, un viraj net se obţine numai pentru cantităţi de cobalt de cel mult 15 mg în 100 ml.

1 ml complexon III 10^{-2} *m* corespunde la 0,5871 mg nichel şi 0,5893 mg Co.

11. **Determinarea zincului şi aluminiului** [114]. Pentru determinarea zincului, la 50 ml din soluţia de analizat neutră sau slab acidă, se adaugă 2—5 ml HNO_3 1 *m*, 5 ml acetilacetonă şi 5 g urotropină, pentru a se obţine $pH = 5—6$. În continuare se titrează zincul cu complexon III $2 \cdot 10^{-2}$ *m* în prezenţa de xilenoloranj pînă la trecerea culorii de la galben la roşu.

Pe o altă probă se determină suma $Al^{3+} + Zn^{2+}$ indirect. În acest scop soluţiei slab acide i se adaugă 1—2 mg HNO_3 *m*, apoi un exces de complexon şi se aduce cu urotropină (5g) la $pH = 5—6$. Excesul de complexon se titrează cu $Zn(CH_3—COO)_2$ $2 \cdot 10^{-2}$ *m* în prezenţă de xilenoloranj pînă la trecerea culorii de la galben la roşu. Aluminiul se calculează prin diferenţă.

1 ml complexon III $2 \cdot 10^{-2}$ *m* corespunde la 1,3074 mg Zn şi 0,5396 mg Al.

12. **Determinarea fierului şi calciului (magneziului, manganului).** Pe o probă se determină fierul prin titrare la $pH = 2$ în prezenţă de acid sulfosalicilic. În acest scop, în soluţia acidă ($pH = 2—3$) se reduce Fe^{3+} la Fe^{2+} cu acid ascorbic (dispariţia coloraţiei galbene). Se adaugă la început

KCN solidă pentru complexarea Fe^{2+}, apoi soluție tampon cu $pH = 10$ ($NH_4Cl + NH_3$), se aduce la 70—80 °C și se adaugă complexon III în exces care se retitrează cu $MgSO_4$ în prezență de erio T [115].

1 ml complexon III $2 \cdot 10^{-2}$ *m* corespunde la 1,1169 mg Fe, respectiv la 1,2709 mg Cu și la 0,8016 mg Ca, respectiv la 0,4861 mg Mg ori la 1,0988 mg Mn.

13. **Determinarea fierului și aluminiului.** Pe o porțiune din soluția de analizat se determină fierul cu complexon III în prezență de acid sulfosalicilic [28] la $pH = 2$ pînă la viraj de la roșu la galben (culoarea FeY^-). În continuare, se adaugă un exces de complexon III, se aduce la $pH = 5{,}5$, cu tampon acid acetic + acetat (v. determinarea aluminiului). După o scurtă fierbere se retitrează excesul de complexon cu soluție de $FeCl_3$ în prezență de acid sulfosalicilic, pînă la viraj de la galben la roșu (*p*H-ului nu va scădea sub 4) [82].

Determinarea se poate efectua și în prezență de tiocianat [116] . În acest scop la 10 ml de soluție cu $pH = 2$, care conține 1—30 mg de aluminiu și 0,5—6 mg de fier, (III), se adaugă 5 picături soluție de tiocianat de amoniu 1% și amestecul se titrează cu soluție de complexon III $5 \cdot 10^{-2}$ *m* pînă la trecerea culorii în galben. Pentru determinarea aluminiului, soluției i se adaugă în continuare un exces cunoscut din soluția de complexon $5 \cdot 10^{-2}$ *m* și se aduce la $pH = 5$—7 cu cîteva picături de soluție concentrată de hidroxid de sodiu și circa 1 g de acetat de amoniu. După o scurtă fierbere se răcește apoi în continuare se adaugă 1 ml soluție saturată de tiocianat de amoniu și acetonă în cantitate suficientă, astfel încît la sfîrșitul titrării raportul apă-acetonă să fie de aprox. 1 : 1. Excesul de complexon se titrează cu o soluție de azotat de cobalt $5 \cdot 10^{-2}$ *m*. În timpul titrării, culoarea galbenă a soluției trece treptat prin roșu-portocaliu în albastru-verzui.

Virajul este reversibil și, pentru a fi net, excesul de complexon III trebuie să fie suficient pentru a reacționa cu cel puțin 3 ml soluție $5 \cdot 10^{-2}$ *m* de azotat de cobalt. Dacă raportul $[Fe^{3+}] / [Al^{3+}]$ întrece 1/4, virajul nu este suficient de net, culoarea trecînd din galben în galben-verzui.

1 ml complexon III $5 \cdot 10^{-2}$ *m* corespunde la 2,7924 mg Fe și 1,3491 mg Al.

14. **Determinarea fierului și cromului.** Pe o porțiune din soluția de analizat se determină fierul după metoda descrisă anterior. La temperatura obișnuită la care se lucrează, viteza de formare a complexonatului de crom este practic nulă. Se adaugă apoi un exces de complexon III, se aduce la $pH = 4{,}5$ cu soluție tampon acid acetic + acetat (volume egale, din soluțiile 10^{-1} *n*). Se fierbe cinci minute, se răcește și se titrează excesul de complexon III cu o soluție de $FeCl_3$ în prezență de acid sulfosalicilic, pînă la trecerea culorii la roșu-violaceu. Concentrația în crom trebuie să fie de cel mult 15 mg Cr la 100 ml, altfel, culoarea violetă a complexonatului cromic este prea intensă și virajul indicatorului nu este net. În timpul titrării cu $FeCl_3$ soluția nu trebuie să atingă un $pH < 2$ [83].

1 ml complexon III $2 \cdot 10^{-2}$ *m* corespunde la 1,1169 mg Fe și 1,0399 mg Cr.

Scanned with OKEN Scanner

15. **Determinarea fierului, aluminiului şi cromului.** Determinarea fierului se efectuează direct cu complexon III la pH = 1 — 2 în prezenţă de acid sulfosalicilic (1 ml soluţie apoasă 5% pentru 50 ml) pînă la virajul culorii de la roşu la galben-verzui. În continuare se determină aluminiul, aducînd soluţia la pH = 5 cu soluţie tampon acid acetic + acetat (v. determinarea aluminiului) şi se lasă la temperatura camerei 15 min, apoi se adaugă un exces de complexon III $2 \cdot 10^{-2}$ m şi se lasă la temperatura camerei timp de încă 15 minute, după care se titrează excesul de complexon cu $FeCl_3$ · $\cdot 2 \cdot 10^{-2}$ m, pînă la virajul culorii de la galben-verzui la roşu-portocaliu, persistent 1 minut. În continuare se determină cromul, adăugînd un nou exces de complexon III, se fierbe 5—8 minute, apoi se răceşte la temperatura camerei, se adaugă încă 1 ml indicator şi se titrează cu $FeCl_3$ pînă la virajul indicatorului de la galben-violaceu la roşu-violaceu intens, persistent 1 minut. În aceste condiţii se pot determina chiar 15 mg Cr în 100 ml.

Trebuie menţionat că tamponarea soluţiei la pH = 5 după titrarea Fe^{3+} nu se poate face cu $CH_3—COONa$, ci numai cu amestecul tampon $CH_3—COOH + CH_3—COONa$. În caz contrar soluţia se colorează în violet în 2—3 min, adică se formează nu numai AlY^-, ci şi CrY^- [83].

1 ml soluţie complexon III $2 \cdot 10^{-2}$ m corespunde la 1,1169 mg Fe, 0,5396 mg Al şi 1,0399 mg Cr.

16. **Determinarea cuprului şi nichelului în prezenţa fierului.** Pe o porţiune din soluţia de analizat se determină suma $Cu^{2+} + Ni^{2+}$ după complexarea Fe^{3+} cu 0,5 g NH_4F. În continuare, pentru 10 ml soluţie se adaugă 5 ml tampon cu pH = 10 ($NH_4Cl + NH_4OH$) şi se titrează cu complexon III în prezenţă de murexid pînă la trecerea culorii de la albastru-verzui la violet.

Pe o altă probă (10—50 ml) se determină numai Ni^{2+}. În acest scop soluţia se tratează cu NaOH pînă la formarea unui precipitat, care se dizolvă cu cîteva picături dintr-o soluţie de acid tartric 50%. În continuare se adaugă 0,5 g NH_4F pentru complexarea Fe^{3+} şi 30 ml soluţie de $Na_2S_2O_3$ 40% pentru complexarea Cu^{2+}. Se diluează cu 80 ml apă şi 5 ml tampon acetat, apoi se titrează Ni^{2+} cu soluţie de complexon III în prezenţă de murexid pînă la virajul culorii de la galben la roşu-violet. Dacă înainte de sfîrşitul titrării soluţia se colorează în portocaliu, se mai adaugă tampon [117].

1 ml complexon III 10^{-2} m corespunde la 0,6354 mg Cu şi 0,5871 mg Ni.

17. **Determinarea nichelului, zincului şi magneziului.** Pe o porţiune din soluţia de analizat se determină suma $Ni^{2+} + Zn^{2+} + Mg^{2+}$, cu exces de complexon, care se retitrează la pH = 10, cu $MgSO_4$ în prezenţă de erio T. În continuare se adaugă o soluţie alcoolică 10% de dimercaptopropanol, pentru descompunerea complexonatului de Zn. Complexonul rezultat se titrează tot cu $MgSO_4$. Se adaugă acum KCN pentru descompunerea complexonatului de nichel, iar complexonatul astfel rezultat se titrează, de asemenea, cu $MgSO_4$. După adaosul de KCN, soluţia poate deveni puternic

Scanned with OKEN Scanner

alcalină şi de aceea se aduce cu HCl la pH = 9—10, apoi se adaugă 2—3 ml tampon $NH_4Cl + NH_4OH$. Magneziul se calculează prin diferenţă [118].

1 ml complexon III $10^{-2}m$ corespunde la 0,6537 mg Zn, 0,5871 mg Ni şi 0,2431 mg Mg.

D. METODE DE DETERMINARE A ANIONILOR

Este uşor de înţeles că anionii nu se pot titra direct cu complexoni. O modalitate de dozare complexometrică a anionilor o constituie precipitarea anionului şi determinarea cantităţii de cation din precipitat. În acest scop, precipitatul, o dată obţinut, se dizolvă şi în soluţia obţinută se titrează cationul.

Metalul din precipitat se poate determina şi prin dizolvarea acestuia cu soluţie de complexon în exces ($MA + H_2Y^{2-}_{exces} = MY^{2-} + A^{2-}$); excesul de complexon se titrează apoi cu un cation M′ în condiţiile titrării directe şi considerînd $K_{M'Z} < K_{MZ}$.

Există şi cealaltă posibiltate, adică determinarea cantităţii de cation rămas după precipitarea anionului cu un exces bine determinat din soluţia cationului. Excesul de cation se poate determina atît în absenţa precipitatului, în filtrat deci, cît şi în prezenţa precipitatului (fără a filtra), în funcţie de solubilitatea acestuia şi de stabilitatea complexonatului care se formează. Pentru ca determinarea să fie suficient de exactă, pe lîngă îndeplinirea celorlalte condiţii ale titrării complexometrice, este necesar ca precipitatul care se obţine să fie suficient de greu solubil şi să aibă o compoziţie bine definită.

Pentru determinarea complexometrică a anionilor există încă şi alte posibilităţi.

1. Determinarea sulfatului după precipitarea ca $BaSO_4$

a) *Determinarea excesului de* Ba^{2+} [119]. Soluţia de analizat, care nu conţine metale grele şi nici cantităţi mari de săruri alcaline (NaCl, KCl etc.), se aduce la pH = 3, apoi se precipită la 70—80 °C cu un exces dintr-o soluţie titrată de $BaCl_2$ al cărei titru a fost stabilit complexometric. Se lasă pe baia de apă 10—15 min, se răceşte la 35—40 °C, apoi se neutralizează cu NaOH. În continuare, excesul de Ba^{2+} se determină prin substituţie cu complexonat de zinc, aşa cum s-a arătat la p. 592.

Excesul de Ba^{2+} se poate titra şi direct la pH = 10, în prezenţă de erio T + rodizonat de sodiu (soluţie apoasă 0,4%), adăugat într-o astfel de cantitate încît schimbarea de culoare să aibă loc de la roşu la verde. Pentru stabilirea titrului soluţiei de $BaCl_2$ se foloseşte acelaşi amestec de indicatori.

1 ml $BaCl_2$ $2 \cdot 10^{-2}$ m corespunde la 1,6012 mg SO_3, respectiv la 1,2813 mg SO_2 sau 0,6413 mg S.

b) *Determinarea* Ba^{2+} *din* $BaSO_4$ [120].

Precipitatul de sulfat de bariu obţinut în modul deschis mai înainte se filtrează şi se spală cu apă pînă la îndepărtarea ionilor de Ba^{2+}. Se aduce

acum precipitatul împreună cu hîrtia în paharul în care s-a făcut precipitarea şi se adaugă un exces de aprox. două ori mai mare dintr-o soluţie de complexon III $2 \cdot 10^{-2}$ *m* şi 4 ml amoniac concentrat. Se fierbe 5—10 min, înlocuind amoniacul se ce degajă, apoi se răceşte şi se titrează excesul de complexon cu $MgCl_2$ în prezenţă de erio T la *p*H = 10, pînă la virajul culorii de la albastru la roşu. În locul amoniacului se poate folosi hidroxidul de sodiu, trietanolamina sau monoetanolamina. Are loc reacţia:

$$BaSO_4 + Na_2(NH_4)_2Y = BaNa_2Y + (NH_4)_2SO_4.$$

Excesul de complexon III se poate titra şi cu o soluţie de $BaCl_2$ 10^{-2}*m* în prezenţă de ftaleincomplexon (3—4 picături soluţie amoniacală 0,1%), la *p*H = 10, pînă la virajul culorii de la roz la violet.

1 ml complexon III $2 \cdot 10^{-2}$*m* corespunde la 1,6012 mg SO_3, respectiv la 1,2813 mg SO_2 sau 0,6413 mg S.

2. Determinarea sulfaţilor după precipitarea ca $PbSO_4$

a) *Determinarea excesului de* Pb^{2+}. Soluţia de analizat, care conţine 2—100 mg SO_4^{2-} se aduce la *p*H = 2—3, apoi i se adaugă un exces dintr-o soluţie de $Pb(CH_3—COO)_2$ $2 \cdot 10^{-2}$*m*, apoi alcool metilic pînă la concentraţie de 50%. După 15 min se filtrează printr-un filtru uscat bandă albastră, aducînd pe pîlnie prima porţiune. Se spală de 2—3 ori cu alcool metilic 50%, apoi se titrează Pb^{2+} cu complexon III $2 \cdot 10^{-2}$*m* în prezenţă de xilenoloranj la *p*H = 5—6 (adaos de urotropină) pînă la virajul culorii de la roşu la galben [121]. Toţi cationii grei deranjează, precum şi toate sărurile alcaline în concentraţie mare (KCl, NaCl, KNO_3 etc.). Deranjează de asemenea F^-, $C_2O_4^{2-}$, CrO_4^{2-}, PO_4^{3-}, AsO_4^{3-} şi în general toţi anionii care în condiţiile de lucru (*p*H = 4—5) pot precipita cu Pb^{2+}.

1 ml $Pb(CH_3COO)_2$ $5 \cdot 10^{-2}$ *m* corespunde la 4,003 mg SO_3, respectiv la 3,2033 mg SO_2 sau 1,6033 mg S.

b) *Determinarea* Pb^{2+} *din* $PbSO_4$. După obţinerea precipitatului în condiţiile descrise, fără a se folosi însă o soluţie titrată de acetat de plumb, se filtrează prin creuzet filtrant şi se spală prin decantare de 3 ori cu alcool metilic 50%, în aşa mod încît în pahar să rămînă cît mai mult precipitat. Se adaugă apoi în creuzetul filtrant o soluţie de complexon III $5 \cdot 10^{-2}$*m* şi amoniac concentrat, apoi se agită cu o baghetă scurtă pentru a accelera dizolvarea precipitatului ($PbSO_4 + Na_2(NH_4)_2Y = PbNa_2Y + (NH_4)_2SO_4$). Se trage uşor la trompă, astfel încît soluţia să fie colectată în paharul în care a avut loc precipitarea. Se repetă operaţia pînă la completa dizolvare a precipitatului de pe creuzet, apoi se spală de 2—3 ori cu puţină apă. Se notează volumul soluţiei de complexon III, folosită pentru dizolvarea precipitatului şi care, evident, va fi exces. După dizolvare se aduce cu HNO_3 la *p*H = 10 şi se titrează complexonul cu $ZnCl_2$ $5 \cdot 10^{-2}$ *m* în prezenţă de erio T, pînă la virajul culorii de la albastru la roşu [122].

1 ml complexon III $5 \cdot 10^{-2}$ *m* corespunde la 4,003 mg SO_3, respectiv la 3,2033 mg SO_2 sau 1,6033 mg S.

Scanned with OKEN Scanner

3. Determinarea fosfatului după precipitarea ca $MgNH_4PO_4$

a) *Determinarea excesului de* Mg^{2+} [123]. Soluţia care conţine 5—25 mg PO_4^{3-} se neutralizează în prezenţă de roşu de metil (la galben, pH = 6) cu soluţia tampon care are pH=10 (NH_4Cl+NH_4OH), apoi se aduce la pH=10 cu 5 ml din această soluţie. Se adaugă un vîrf de spatulă de KCN pentru complexarea metalelor grele, apoi erio T (amestec cu NaCl) şi soluţie $2\cdot10^{-2}m$ de Mg^{2+} pînă la trecerea culorii de la albastru la roşu şi încă 1—2 ml în exces. După adaosul unui volum egal de alcool, excesul de Mg^{2+} se titrează cu complexon III $2\cdot10^{-2}m$ pînă la virajul culorii de la roşu la albastru.

1 ml $MgCl_2$ $2\cdot10^{-2}m$ corespunde la 1,4194 mg P_2O_5.

b) *Determinarea* Mg^{2+} *din* $MgNH_4PO_4$ [124]. În soluţia care nu conţine mai mult de 350 mg P_2O_5 se adaugă complexon III $1m$ în cantitate suficientă pentru complexarea tuturor cationilor grei. În continuare se adaugă un exces dintr-o soluţie de $MgSO_4$ 1 m, se aduce la fierbere şi se adaugă amoniac în picături pînă nu se mai formează precipitat, apoi încă 4—5 picături. Se lasă 2—3 ore, apoi se filtrează şi se spală cu o soluţie de amoniac $1m$. Hîrtia cu precipitatul se aduce în acelaşi pahar în care a avut loc precipitarea şi se dizolvă în HCl $1m$. Se diluează cu apă la 50 ml, se fierbe, apoi după răcire se adaugă un exces dintr-o soluţie titrată de complexon III. Se neutralizează cu NaOH, apoi se adaugă 2—4 ml soluţie tampon cu pH = 10 (NH_4Cl+NH_4OH) şi se titrează cu $MgSO_4$, în prezenţă de erio T pînă la virajul culorii de la albastru la roşu.

1 ml complexon III 10^{-1} m corespunde la 7,0972 mg P_2O_5.

În cazul unor cantităţi mici de fosfat, Mg^{2+} se poate titra direct la pH = 10 cu complexon, în prezenţă de erio T.

4. Determinarea fosfatului după precipitarea ca $BiPO_4$

În soluţia care conţine cel puţin 5 mg PO_4^{3-} se adaugă 5 ml HNO_3 conc, şi se evaporă la sec pe baia de nisip. După răcire se adaugă 10 ml $HClO_4$ 1 m şi se ţine pe baia de nisip pînă la fumegare puternică, apoi se răceşte şi se adaugă atîta soluţie de $Bi(NO_3)_3$ $10^{-2}m$ încît să fie un exces de cel puţin 7 ml. Se adaugă în porţiuni 80 ml apă adusă la fierbere odată cu aducerea la fierbere a întregii suspensii. Se continuă fierberea încă 5 min. Se decantează şi se spală prin decantare cu o soluţie de $HClO_4$ 10^{-1} m, colectînd soluţia în acelaşi flacon. Se diluează cu apă la 300 ml, apoi se titrează excesul de Bi^{3+} cu complexon III în prezenţă de violet de pirocatechină (5 picături soluţie apoasă 0,1%) pînă la trecerea culorii de la albastru prin roz la galben-portocaliu [125].

SO_4^{2-} deranjează (se precipită în prealabil cu $BaCl_2$, Ba^{2+} nu deranjează), deasemenea Hg^{2+}, Sb^{3+} şi Fe^{3+} (se reduc în prealabil cu hidrat de hidrazină 1%).

1ml $Bi(NO_3)_3$ 10^{-2} m corespunde la 0,7097 mg P_2O_5.

5. Determinarea fosfatului după precipitarea ca $FePO_4$

a) *Determinarea excesului de* Fe^{3+} [126]. Soluţia care conţine 10—100 mg PO_4^{3-} în 50—100 ml se aduce la pH=5,5 cu 25 ml soluţie tapon acid

acetic+acetat (soluție de acetat de sodiu 3% adusă la pH=6 cu acid acetic concentrat). Se aduce la fierbere și se adaugă în picături un exces dintr-o soluție $2 \cdot 10^{-2}$ m $FeCl_3$ (pH = 1—2). Se agită și se așteaptă pînă la dizolvarea precipitatului format la căderea picăturii. Treptat apare un precipitat care se sedimentează. Se răcește la temperatura camerei, apoi se titrează excesul de Fe^{3+} cu complexon III în prezență de tiron (1 ml soluție apoasă 1% pentru 50—100 ml) pînă la virajul culorii de la albastru la galben-verzui. Eroarea de determinare este de cel mult $\pm 0{,}9\%$.

1 ml $FeCl_3$ $2 \cdot 10^{-2}$ m corespunde la 1,4194 mg P_2O_5.

b) *Determinarea* Fe^{3+} *din* $FePO_4$ [127]. Soluția care conține 10—100 mg PO_4^{3-} în 50—100 ml se aduce la pH=5,5 cu soluția tampon acid acetic+ +acetat (pH=6). Se aduce la fierbere și se adaugă în picături un exces dintr-o soluție $2 \cdot 10^{-2}$ m de $FeCl_3$. Se agită și se așteaptă pînă se dizolvă precipitatul format la căderea picăturii. Treptat apare un precipitat care se sedimentează și este ușor filtrabil. După filtrare se spală de 3—4 ori cu puțină apă. Precipitatul se dizolvă pe pîlnie în HCl 1 : 5 și se aduce cantitativ într-un flacon de titrare în care se titrează cu complexon III la pH=1—2 în prezență de tiron (1 ml soluție apoasă 1% pentru 100 ml) pînă la virajul culorii de la albastru la galben.

1 ml complexon III $2 \cdot 10^{-2}$ m corespunde la 1,4194 mg P_2O_5.

c) *Determinarea excesului de* Fe^{3+} *și a* Fe^{3+} *din* $FePO_4$ [127].

După precipitare, în condițiile de la punctul *b)*, soluția se răcește și se titrează excesul de Fe^{3+} în prezență de tiron (1 ml) pînă la virajul culorii de la albastru la galben.

În continuare se adaugă în picături HCl 1 : 5 pînă la dizolvarea precipitatului și se aduce la pH = 1—2 cu o soluție de acetat de sodiu 1 m. În continuare Fe^{3+} (din $FePO_4$) se titrează cu complexon III $2 \cdot 10^{-2}$ m pînă la trecerea culorii de la albastru la galben.

6. Determinarea arseniatului după precipitarea ca $BiAsO_4$

Soluția de analizat se aduce la pH=2 cu HNO_3, apoi se adaugă un exces dintr-o soluție $5 \cdot 10^{-2}$ m de $Bi(NO_3)_3$ (conține HNO_3 0,8 m). Se duce la semn în balon de 100 ml și se filtrează printr-un filtru uscat. Prima porțiune de filtrat (10—20 ml) se îndepărtează, iar într-o cotă-parte se determină excesul de Bi^{3+} prin titrare cu complexon III $5 \cdot 10^{-2}$ m la pH=2, în prezență de violet de pirocatechină (0,5 ml soluție apoasă 0,1%), pînă la trecerea culorii de la violet la galben [128]. Se poate titra și în prezență de xilenoloranj (1—2 picături soluție apoasă 0,5%) pînă la virajul culorii de la roșu-violet la galben.

1 ml $Bi(NO_3)_3$ $5 \cdot 10^{-2}$ m corespunde la 11,492 mg As_2O_5.

7. Determinarea sulfurii. Soluției de perclorat de cupru (în exces) tamponată cu o soluție de CH_3COOH 0,67 m+CH_3COONa 0,33 m, i se adaugă încet soluția neutră a sulfurii. Sulfura de cupru rezultată se filtrează prin creuzet de sticlă G_4 și se spală cu apă caldă. În filtrat se adaugă NH_4OH

1 : 1 pînă la formarea aminei de cupru. Se diluează apoi la aprox. 100 ml şi se titrează cu complexon III $10^{-2}m$, în prezenţă de murexid [129].

1ml Cu^{2+} 10^{-2} m corespunde la 0,3206 mg S^{2-}.

8. Determinarea fluorurii după precipitarea ca PbFCl.

Soluţia care conţine 15—40 mg F^- în 20 ml apă se aduce la pH=5,5 cu urotropină, apoi i se adaugă 8 ml soluţie $5 \cdot 10^{-2}$ m NaCl şi 15 ml alcool. Se duce la fierbere şi se adaugă în picături un exces dintr-o soluţie $5 \cdot 10^{-2}m$ de $Pb(NO_3)_2$. La nevoie se aduce din nou la pH=5,5 cu urotropină. După acest adaos soluţia se menţine la fierbere încă 1 min, apoi se răceşte la temperatura camerei, se filtrează prin hîrtie uscată bandă albastră şi se spală de 3—4 ori cu o soluţie de NaCl $5 \cdot 10^{-2}$ m, care conţine 20% alcool. În filtrat se titrează excesul de Pb^{2+} cu complexon III, la pH=5,5—6 (adaos de 1—2 g urotropină) în prezenţă de xilenoloranj, pînă la virajul culorii de la roşu-violet la galben [130].

1 ml $Pb(NO_3)_2$ $5 \cdot 10^{-2}$ m corespunde la 0,9499 mg F^-.

9. Determinarea clorurilor, bromurilor, iodurilor şi tiocianaţilor [77]

Soluţia de halogenură se acidulează cu 5—6 picături de HNO_3 1m, apoi se aduce la fierbere şi se precipită în picături şi sub agitare cu o soluţie de $AgNO_3$ 5%. Se lasă 20 min, apoi se filtrează prin placă poroasă şi se spală de 2—3 ori cu o soluţie $10^{-2}m$ de HNO_3. Precipitatul o dată spălat se aduce cu hîrtia de filtru în acelaşi pahar în care s-a făcut precipitarea şi se dizolvă cu amoniac 1 : 1. Se adaugă un vîrf de spatulă de tetracianonichelat de potasiu (p.593). În cazul iodurii de argint se încălzeşte. Are loc reacţia:

$$2AgX + [Ni(CN)_4]^{2-} = 2[Ag(CN)_2]^- + NI^{2+} + 2X^-,$$

respectiv

$$2[Ag(NH_3)_2]^+ + [Ni(CN)_4]^{2-} = 2[Ag(CN)_2]^- + Ni^{2+} + 4NH_3.$$

Ni^{2+} astfel rezultat se titrează cu complexon III, în prezenţă de murexid, după ce în prealabil soluţia s-a diluat atît de mult încît concentraţia sa în Ag^+ să fie aprox. 10^{-3} m. Titrarea se conduce în picături, agitînd pînă la virajul culorii de la galben la violet.

1 ml complexon III 10^{-2} m corespunde la 0,7091 mg Cl^-, 1,5981 mg Br^-, 2,5381 mg I^- şi 1,1616 mg SCN^-.

10. Determinarea hipofosfiţilor [131] se bazează pe acţiunea lor reducătoare asupra complexonatului mercuric. Are loc următoarea reacţie:

$$H_2PO_2^- + 2HgY^{2-} + 2H_2O = 2Hg + H_2PO_4^- + 2H_2Y^{2-},$$

iar complexonul rezultat se titrează cu Cu^{2+} în prezenţă de PAN. Se lucrează în modul următor. Soluţiei de analizat cu pH=5—6 i se adaugă un exces din soluţia de complexonat mercuric $10^{-1}m$ (pentru prepararea soluţiei v.p. 600) şi se ţine pe baia de apă 35—40 min. Se tratează cu 2 g acetat

Scanned with OKEN Scanner

de sodiu şi se diluează cu apă la 150 ml, apoi complexonul rezultat se titrează cu o soluţie $2 \cdot 10^{-2}\,m$ de $ZnSO_4$ la pH = 5 (la nevoie se acidulează cu HNO_3), în prezenţă de xilenoloranj (4—5 picături soluţie apoasă 0,1%), pînă la virajul culorii de la galben la roşu.

1 ml $ZnSO_4$ $2 \cdot 10^{-2}\,m$ corespunde la 1,7596 mg NaH_2PO_2, respectiv la 2,0818 mg KH_2PO_2.

E. METODE DE DETERMINARE A SUBSTANŢELOR ORGANICE

Metodele complexometrice au căpătat o foarte mare dezvoltare în privinţa determinării substanţelor anorganice. În ceea ce priveşte determinarea substanţelor organice, metodele complexometrice se dezvoltă tot mai mult şi se aşteaptă progrese însemnate şi în acest domeniu.

Metodele folosite pentru determinarea substanţelor organice pot fi variate.

a. Metode bazate pe formarea unor compuşi greu solubili, bine definiţi, cu cationii metalici

Aceşti compuşi pot fi săruri simple (oxalatul de calciu etc.), complecşi nechelatici sau chelatici greu solubili, care se pot separa prin filtrare sau care se pot extrage cu un solvent organic. Pot să fie compuşi rezultaţi prin adiţia Hg^{2+} la dubla legătură.

După această metodă se pot determina şi acele substanţe organice care se pot transforma în compuşi capabili să angajeze un cation metalic. Prin hidroliză, esterii, clorurile de acizi, amidele, nitrilii se pot transforma în acizi care eventual precipită cu unii cationi metalici, de exemplu, esterii acidului oxalic, fosforic etc. Aminele aromatice se pot diazota şi transforma în diazoderivaţi, care pot forma chelaţi cu unii cationi etc.

În vederea determinării, substanţa organică, o dată adusă în soluţie, se tratează cu un exces din soluţia titrată a unui cation. Cationul din compusul rezultat sau excesul se determină apoi prin titrare cu un complexon.

1. Determinarea α-dioximelor după precipitarea cu Ni^{2+} [132].

Substanţa cîntărită se aduce într-un pahar şi se dizolvă în cantitatea minimă de amoniac 1 m. Se diluează la 30—40 ml, apoi se duce la fierbere şi se adaugă în picături un exces dintr-o soluţie de $Ni(CH_3—COO)_2$ $5 \cdot 10^{-2}\,m$. Se menţine la fierbere 5—6 min, se lasă o oră, apoi se răceşte la temperatura camerei şi se transvazează într-un balon cotat de 200 ml. Se completează cu apă la semn şi se filtrează prin hîrtie sau creuzet filtrat într-un pahar uscat. Prima porţiune a filtratului se îndepărtează, iar din rest se ia o cotă-

parte (50 sau 75 ml) şi se determină excesul de Ni^{2+} prin titrare cu complexon III 10^{-2} *m* în condiţiile descrise la p.586.

Pentru calcul se consideră următoarea reacţie:

$$2DH_2 + Ni^{2+} = (HD)_2Ni + 2H^+$$

2. Determinarea hidrazidei izonicotinice după precipitarea ca $[Cd(hin)](SCN)_2$ [133].

Soluţia care conţine 200—400 mg hidrazidă se trece într-un balon cotat de 100 ml, apoi i se adaugă 25 ml soluţie $2{,}5 \cdot 10^{-1}$ *m* de $Cd(SCN)_2$. Se agită bine, apoi se aduce cu apă la semn şi după 10 minute se filtrează într-un pahar uscat. Prima porţiune de 10 ml se îndepărtează, apoi într-o cotă-parte a filtratului (30—40 ml) se titrează Cd^{2+} la $pH = 10$ (adaos de tampon $NH_4Cl + NH_4OH$), în prezenţă de erio T pînă la virajul culorii de la roşu la albastru.

Soluţia de $Cd(SCN)_2$ se prepară dizolvînd 133,24 g acetat de cadmiu cristalizat şi 200 g NH_4SCN la 1l apă. Titrul se stabileşte cu complexon III.

Pentru calculul cantităţii de hidrazidă se consideră reacţia:

$$hin + Cd^{2+} + 2SCN^- = [Cd(hin)](SCN)_2.$$

3. Determinarea esterului metilic (etilic) al acidului oxalic şi a clorurii monoesterului, după hidroliză la acid oxalic [134]. Substanţa cîntărită se aduce într-un balon cu fund rotund şi se saponifică cu hidroxid de sodiu. În acest scop se adaugă 10 ml NaOH alcoolic 1 *n*, pe baia de apă, la refrigerent cu reflux. Are loc reacţia:

$$(COOR)_2 + 2NaOH = Na_2C_2O_4 + 2ROH,$$

respectiv:

$$\begin{matrix} COCl \\ | \\ COOR \end{matrix} + 3NaOH = Na_2C_2O_4 + NaCl + ROH + H_2O.$$

Se răceşte, se adaugă 10 ml acid acetic glacial şi se fierbe pentru îndepărtarea bioxidului de carbon, apoi se adaugă 50 ml CH_3COONa 1 *m*. Se aduce din nou la fierbere şi se adaugă 25 ml soluţie $5 \cdot 10^{-2}$ *m* de $CaCl_2$, se răceşte, se diluează la 250 ml şi se filtrează într-un pahar uscat, îndepărtînd prima porţiune. Într-o cotă-parte se determină excesul de Ca^{2+} prin titrare la $pH = 10$, prin substituţie cu complexonat de magneziu în modul descris la p. 591.

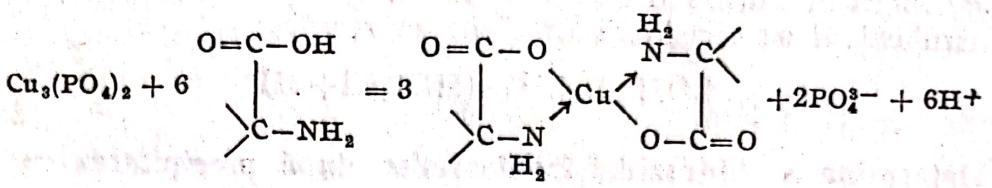
Pentru calcul se consideră 1 mol Ca^{2+} la 1 mol ester sau clorură de ester.

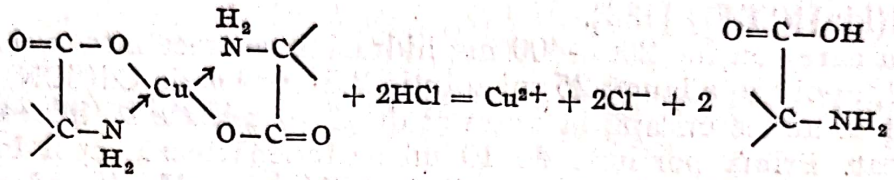
4. Determinarea aminoacizilor după reacţia cu $Cu_3(PO_4)_2$ [135].

Soluţiei aminoacidului i se adaugă o suspensie de fosfat de cupru. Se scutură bine 1—2 minute, apoi se lasă 5 minute şi se centrifughează 5 minute. Din soluţia limpede de deasupra se pipetează 5—10 ml, se adaugă 1 ml HCl 1 *m* şi 3 picături PAN (soluţie etanolică 1%). Se titrează cuprul cu complexon III 10^{-2} *m* pînă la virajul culorii de la roşu-violet la galben-verzui.

Scanned with OKEN Scanner

Au loc următoarele reacţii:





şi

$$Cu^{2+} + H_2Y^{2-} = CuY^{2-} + 2H^+.$$

5. Determinarea combinaţiilor nesaturate după adiţia ionului Hg^{2+} la dubla legătură [136]. Metoda se bazează pe reacţia dintre acetatul mercuric în exces (în soluţie metanolică şi în prezenţă de catalizator- eteratul trifluorurii de bor) şi combinaţia cu dublă legătură. Excesul de Hg^{2+} se determină complexometric prin substituţie cu MgY^{2-} (p.592). Se pot determina astfel alcoolul alilic, acrilonitrilul, stirenul, cofeina, acetona, etc.

b. Metode bazate pe formarea de precipitate cu anionii complecşi

Se folosesc în special anionii complecşi, care formează compuşi greu solubili cu multe baze organice.

Soluţia substanţei organice se tratează cu un exces din soluţia anionului complex. Se filtrează şi se determină cationul din anionul complex în exces. Pentru aceasta este necesar ca stabilitatea anionului complex să fie mai mică decît stabilitatea complexonatului metalic corespunzător.

Determinarea sărurilor cuaternare de amoniu după precipitarea cu $[CdI_4]^{2-}$ [137]. Soluţia apoasă dintr-un balon cotat de 50 ml şi care conţine 1,5—1,8 mvali din baza cuaternară de amoniu sau din sarea corespunzătoare se aduce cu HCl, respectiv cu NaOH, la $pH = 6$, în prezenţă de roşu de metil (1 picătură). Se completează cu apă la 25 ml, apoi se adaugă 10 ml soluţie 10^{-1} m de $K_2[CdI_4]$. Se amestecă foarte bine prin agitare şi se aduce cu apă la semn, apoi se filtrează prin hîrtie într-un pahar uscat, îndepărtînd prima porţiune de 10 ml. Din filtrat se ia o cotă-parte (20 ml), se diluează cu 50 ml apă şi se titrează Cd^{2+} cu complexon III 10^{-2} m la $pH = 10$ (adaos de tampon $NH_4Cl + NH_4OH$) în prezenţă de erio T, pînă la virajul culorii de la roşu-violet la albastru.

Au loc următoarele reacţii:

$$2B^+ + \underbrace{[CdI_4]^{2-}}_{\text{exces}} = B_2[CdI_4]$$

$$[CdI_4]^{2-} + H_2Y^{2-} = CdY^{2-} + 4I^- + 2H^+$$

(B^+ este un echivalent de sare cuaternară de amoniu).

Titrul soluţiei de reactiv se stabileşte cu o soluţie de complexon în aceleaşi condiţii.

Pe această cale se pot determina: bromura de tetraetilamoniu ($C_8H_{20}NBr$), bromura de pentametilen-1,5-bistrimetilamoniu ($C_{11}H_{28}N_2Br_2$), iodura de succinilcholină ($C_{15}H_{30}O_4N_2I_2$) etc.

Tetraiodocadmiatul de potasiu se prepară prin dizolvarea în 1 l apă a 20,85 g $CdSO_4$ (liber de apă), 90 g KI şi 2 g Na_2SO_3.

Sulfitul se adaugă pentru a împiedica oxidarea I^- la I_2 care împiedică funcţionarea indicatorului erio T.

c. Metode bazate pe interacţiunea redox cu metalele sau cu complexonaţii metalelor

1. **Determinarea unor nitro- şi nitrozoderivaţi** [138]. Soluţiei metanolice care conţine aprox. 0,8 mvali substanţă i se adaugă (la rece) 5 foiţe de cadmiu metalic, apoi se îndepărtează aerul cu un curent de CO_2. Se adaugă 5 ml HCl $7 \cdot 10^{-1}$ *m*, se închide imediat flaconul şi se scutură 60 minute. Are loc următoarea reacţie:

$$R - NO_2 + 3Cd + 6H^+ = R{-}NH_2 + 3Cd^{2+} + 2H_2O,$$

respectiv

$$R{-}NO + 2Cd + 4H^+ = R{-}NH_2 + 2Cd^{2+} + H_2O.$$

Se scoate dopul şi se toarnă cît mai repede soluţia de deasupra foiţelor de cadmiu. Se spală de 3 ori cu apă, se neutralizează soluţia cu NaOH, apoi se aduce la $pH = 10$ cu tampon $NH_4Cl + NH_4OH$ şi se titrează Cd^{2+} rezultat prin reducerea nitro, respectiv nitrozoderivatului, cu complexon III $5 \cdot 10^{-2}$ *m*, în prezenţă de erio T, pînă la virajul culorii de la roşu la albastru.

Se execută şi o probă în alb, consumul de complexon III astfel stabilit se scade din volumul folosit la determinarea respectivă.

Prin această metodă se pot determina: nitrometanul, nitroetanul, nitrociclohexanul, nitrobenzenul, 4-nitrotoluenul, 2-nitrofenolul, acidul 4-nitrobenzoic, cloramfenicolul, 1-nitrozo-2-naftolul, nitrozobenzenul etc.

Scanned with OKEN Scanner

2. **Determinarea aldehidelor, hidroxilaminei, hidrazinei şi derivaţilor săi prin oxidarea cu HgY^{2-}** [139]. Aldehidele sînt oxidate de complexonatul mercuric după reacţia:

$$R{-}CHO + HgY^{2-} + 3OH^- = R{-}COO^- + Y^{4-} + Hg + 2H_2O,$$

iar hidroxilamina, hidrazina şi derivaţii săi sînt oxidaţi două reacţia:

$$2NH_2OH + 2HgY^{2-} + 4OH^- = N_2O + 2Y^{4-} + 2Hg + 5H_2O,$$

respectiv

$$R{-}NH{-}NH_2 + 2HgY^{2-} + 4OH^- = N_2 + ROH + 2Y^{4-} + 2Hg + 3H_2O.$$

Se lucrează în modul următor. Substanţa cîntărită corespunzătoare la 0,2—0,4 mvali aldehidă, respectiv hidroxilamină sau 0,1—0,2 mvali hidrazină sau derivat de hidrazină se dizolvă sau se suspendă în 10 ml apă, se adaugă apoi 10 ml complexonat mercuric 10^{-1} *m* (pentru prepareare v.p.600) şi *n* ml KOH 10 *m* după cum urmează: 5 pentru aldehida formică, 1,5 pentru *d*-glucoză, *d*-galactoză, maltoză şi lactoză, 5 pentru aldehida benzoică 0,2 pentru clorhidrat de hidroxilamină, 5 pentru sulfat de hidrazină hidrazida izonicotinică şi semicarbazidă şi 2 pentru fenilhidrazină. Se agită la 20—25°C 60 min pentru aldehide, 15 min pentru hidroxilamină şi fenilhidrazină, 30 min pentru sulfat de hidrazină, 60 min pentru semicarbazidă şi 90 min pentru hidrazida izonicotinică. În continuare se diluează cu 50 ml apă, se adaugă 50 mg amestec 1 : 100 de albastru de metiltimol cu KNO_3 şi HNO_3 10 *m* pînă la trecerea culorii soluţiei de la albastru la galben. Se mai adaugă acum 1 g urotropină şi se titrează complexonul III, rezultat prin reducerea complexonatului mercuric, cu o soluţie de $Pb(NO_3)_2$ $5 \cdot 10^{-2}$ *m*, pînă la trecerea culorii de la galben la albastru. Este necesar să se execute şi o probă în alb, urmînd să se scadă volumul din soluţia de Pb^{2+}, astfel stabilit, din volumul folosit la determinarea respectivă.

d. Metode bazate pe schimbul ionic al cationului organic cu Mg^{2+}

Aceste metode sînt întru totul similare cu metoda de determinare indirectă a Na^+ şi K^+ prin schimb ionic cu Mg^{2+} (p.600). La trecerea soluţiei cationului organic printr-o coloană de cationit în forma RMg, are loc următoarea reacţie de schimb:

$$RMg + 2B^+ \rightleftharpoons R - B + Mg^{2+}$$

(B^+ este un echivalent de cation organic)

Mg^{2+} rezultat se titrează cu complexon III în prezenţă de erio T la $pH = 10$ [140].

Pentru a se obţine rezultate corecte este necesar ca porii ionitului să fie mai mari decît diametrul cationului organic hidratat, cu alte cuvinte

este necesar ca rășina să nu funcționeze ca o sită moleculară pentru cationul organic ce urmează a fi determinat.

Este de asemenea necesar ca după încărcarea rășinii cu Mg^{2+}, excesul de ioni de magneziu să fie complet îndepărtat prin spălare, precum și ca viteza de scurgere a soluției cationului organic prin coloana cu rășină să fie suficient de mică încît schimbul să fie complet. După schimb, ionii de Mg^{2+} trebuie complet îndepărtați din coloană prin spălarea și colectarea integrală a soluției.

Pentru schimb se folosesc coloane lungi de 25—30 cm, cu diametrul de 1—1,5 cm, umplute cu un cation acid tare (sulfonic).

Prin această metodă se pot determina sulfatul de atropină, clorhidratul de chinină, de efedrină, de cocaină etc.

F. DETERMINAREA OXIDANȚILOR ȘI REDUCĂTORILOR [141]

a. Determinarea oxidanților

Se bazează pe titrarea Fe^{3+} rezultat din reacția: oxidant $+Fe^{2+}$. Se lucrează în modul următor. Soluției de BrO_3^-, $S_2O_8^{2-}$, MnO_4^- etc., i se adaugă un exces dintr-o soluție de sare Mohr 10^{-1} *m* în H_2SO_4 1 *n*, apoi 30 ml acid acetic 12 *m* și în picături atîta amoniac 10% pînă acînd apare culoarea roșie a acetatului feric. În continuare Fe^{3+} se titrează cu complexon III la 80°C în modul cunoscut (p.588).

b. Determinarea reducătorilor (față de PbO_2)

Se bazează pe reducerea PbO_2 la Pb^{2+} care apoi se determină prin titrare cu complexon III. Se lucrează în modul următor Soluției de H_2O_2 sau de oxalat i se adaugă 10—50 ml HNO_3 5 *m* și aprox. 3 g PbO_2. După încetarea degajării de gaz (aprox 5 ore pentru H_2O_2 și 2 ore pentru oxalat), se diluează cu apă la balon cotat de 250 ml, se filtrează prin hîrtie de filtru uscată, aruncîndu-se primele porțiuni. Într-o cotă parte de 50 ml se determină Pb^{2+} cu complexon III în modul cunoscut (p.585).

G. DETERMINAREA GAZELOR ȘI VAPORILOR

Determinarea se bazează pe trecerea lor, ca urmare a absorbției în soluții potrivite, în anioni sau compuși organici ce se pot apoi determina, indirect, complexometric. În unele cazuri gazul de determinat se poate

combina direct cu cationul soluției absorbante formînd un precipitat, după care determinarea se poate realiza determinînd fie excesul de cation fie cationul angajat.

1. **Determinarea acetilenei** se bazează pe titrarea Cu^{2+} rezultat din Cu^{+} conținut în acetilura cuproasă formată la barbotarea înceată (aspirare) a unui volum de gaz prin două vase de absorbție care conțin o soluție rezultată prin dizolvarea a 2 g $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O + 8$ ml NH_3 25% + 8 g $NH_2OH \cdot HCl$, la 100 ml (completare cu apă). Precipitatul de Cu_2C_2 se filtrează prin frită de sticlă G_3, se spală de 5—6 ori cu apă distilată apoi se dizolvă în H_2SO_4 1 *n* care conține și H_2O_2 3%. După spălarea fritei cu apă distilată, Cu^{2+} din soluție se titrează în modul cunoscut (p.584). Soluția de absorbție se prepară în ziua determinării; soluțiile componente sînt însă stabile 2—3 luni.

1 ml complexon III 10^{-2} *m* corespunde la 0,5208 mg C_2H_2.

2. **Determinarea sulfurii de carbon.** Aerul de analizat se trece (aspirare) prin două vase de absorbție care conțin o soluție alcoolică 10% NaOH. Se formează o soluție de xantat de sodiu care se determină complexometric prin adaosul unui exces dintr-o soluție de $CuSO_4$ 5 · 10^{-2} *m*. Au loc reacțiile:

$$CS_2 + C_2H_5OH + NaOH = S{=}C\begin{matrix}OC_2H_5\\SNa\end{matrix} + H_2O \text{ și}$$

$$2S{=}C\begin{matrix}OC_2H_5\\SNa\end{matrix} + Cu^{2+} = \left(S{=}C\begin{matrix}OC_2H_5\\S-\end{matrix}\right)_2 Cu + 2Na^{+}$$

În acest mediu alcalin se formează și $Cu(OH)_2$ și de aceea soluția se aduce la $pH \approx 5$ cu CH_3COOH 4*n*. În acest mod are loc și o tamponare a sistemului.

În continuare, precipitatul de xantat cupric se filtrează și se spală, de 5—8 ori cu cîte 10 ml apă. În soluția obținută Cu^{2+} se titrează cu complexon III 10^{-2} *m* în modul cunoscut (p.584).

1 ml soluție $CuSO_4$ 5 · 10^{-2} *m* corespunde la 7,614 mg CS_2.

3. **Determinarea hidrogenului sulfurat** [142] se bazează pe captarea sa din gazul de analizat sub formă de CuS prin barbotare (aspirare) în două vase de absorbție care conțin o soluție 5 · 10^{-2} *m* de $(CH_3COO)_2Cu$.

În continuare, CuS formată se filtrează și se spală de 5—8 ori cu cîte 10 ml apă, iar în soluție Cu^{2+} se determină cu complexon III 10^{-2} *m* în modul cunoscut (p.584).

1 ml soluție $Cu(CH_3COO)_2$ 5 · 10^{-2} *m* corespunde la 1,704 mg H_2S.

4. **Determinarea bioxidului de sulf** [143] se bazează pe captarea sa din gazul de analizat sub formă de H_2SO_4 prin barbotare (aspirare) în

două vase de absorbţie care conţin o soluţie de H_2O_2 5%. După reunirea conţinutului celor două vase, soluţia se neutralizează cu NaOH (fenolftaleină), se fierbe (pentru distrugerea excesului de H_2O_2), apoi în continuare sulfatul rezultat se determină complexometric în mod cunoscut (p.619).

BIBLIOGRAFIE

1. A. A. Grinberg şi L. E. Nikolskaya, Zhur. prikl. Khim., *24*, 893 (1951).
2. K. B. Iatsimirski şi A. A. Shutov, Zhur. fiz. Khim., *26*, 842 (1952).
3. R. Gaugin, J. Chim. phys., *42*, 28 (1945).
4. J. Liebig, Lieb. Ann., *77*, 102 (1851).
5. H. T. S. Britton şi E. N. Dodd, J. Chem. Soc., *1932*, 1948.
6. G. Déniges, Compt. rend., *117*, 1078 (1893).
7. R. Ripan-Tilici, Z. analyt. Chem., *118*, 308 (1940).
8. T. Mukoyama, Japan Analyst, *5*, 12 (1956).
9. I. M. Kolthoff, Pharm. Weekblad. *57*, 836 (1920).
10. K. P. Manolov, Zhur. analit. Khim., *18*, 518 (1962).
11. T. Moore, Chem. News, *72*, 92 (1895).
12. G. Schwarzenbach, Chem. Ztg., *9*, 5 (1945).
13. M. Calvin şi R. H. Bailes, J. Amer. Chem. Soc., *68*, 949 (1946).
14. G. Schwarzenbach, E. Kompitsch şi R. Steiner, Helv. Chim. Acta, *28*, 828 (1945).
15. După G. Schwarzenbach, *Die komplexometrische Titration*, II Aufl., Enke-Verlag, Stuttgart, 1956, p. 7.
16. G. Schwarzenbach şi H. Ackermann, Helv. Chim. Acta, *30*, 1798 (1947)
17. M. T. Beck şi S. Görög, Acta Chim. Acad. Sci. Hung., *22*, 159 (1960).
18. După G. Schwarzenbach şi H. Flaschka, *Die komplexometrische Titration* Enke-Verlag, Stuttgart, 1965, p. 8.
19. G. Schwarzenbach şi H. Ackermann, Helv. Chim. Acta, *32*, 1682 (1949).
20. J. H. Holloway şi C. N. Reilley, Analyt. Chem., *32*, 249 (1960).
21. G. Schwarzenbach, H. Serm şi G. Anderegg, Helv. Chim. Acta, *40*, 1886 (1957).
22. S. J. Westerbach şi A. E. Marteel, Nature, *176*, 321 (1956).
23. H. Flaschka, Talanta, *1*, 60 (1958).
24. G. Schwarzenbach şi W. Biedermann, Helv. Chim. Acta, *31*, 678 (1948).
25. H. Galster şi H. Wiese, Z. analyt. Chem., *204*, 32 (1964).
26. G. Schwarzenbach şi H. Gysling, Helv. Chim. Acta, *32*, 1314 (1949).
27. T. W. Bloxam, Analyst, *87*, 907 (1962).
28. H. Flaschka, Mikrochem., *39*, 38 (1952).
29. G. Schwarzenbach şi A. Willi, Helv. chim. Acta, *34*, 528 (1951).
30. M. Malat, V. Suk şi O. Ryba, Coll. Czech. Chem. Comm., *19*, 258 (1954).
31. V. Suk, M. Malat şi A. Jeničkova, Coll. Czech. Chem. Comm., *21*, 422 (1956).

Scanned with OKEN Scanner

32. G. Anderegg, H. Flaschka, R. Sallmann şi G. Schwarzenbach, Helv. Chim. Acta, *37*, 113 (1953).
33. M. Theis, Z. analyt. Chem., *144*, 106 (1955).
34. H. Diehl şi J. L. Ellinboe, Analyt. Chem. *28*, 882 (1956).
35. K. L. Cheng şi N. H. Bray, Analyt. Chem., *27*, 782 (1955).
36. H. Flaschka şi H. Abdine, Chemist-Analyst, *45*, 58 (1956).
37. J. Körbl şi R. Přibil, Chemist-Analyst, *45*, 102 (1956); *46*, 28 (1957).
38. E. Bovalini şi A. Casini, Ann. Chem. (Ital.) *43*, 287 (1953).
39. P. C. Kundu, Naturwiss., *48*, 644 (1961).
40. D. Lydersen şi O. Gjem, Z. analyt. Chem., *138*, 249 (1953).
41. E. G. Brown şi T. J. Hayes, Analyt. Chim. Acta, *9*, 1 (1953).
42. L. Erdey şi A. Bodor, Z. analyt. Chem., *137*, 410 (1953).
43. H. Flaschke, Mikrochim. Acta, *1954*, 361.
44. E. G. Brown şi T. J. Hayes, Analyt. Chim. Acta, *9*, 6 (1953).
45. L. Sajó, Magyar Kém. Folyóirat, *60*, 268 (1954).
46. A. J. Cameron şi N. A. Gibson, Analyt. Chim. Acta, *25*, 24, 429 (1961).
47. J. Joussot-Dubien şi G. Oster, Bull. Soc. Chim. France, *1960*, 343.
48. H. Flaschka şi F. Sadek, Z. analyt. Chem., *156*, 23 (1957).
49. W. Biedermann şi G. Schwarzenbach, Chimia, *2*, 1 (1948).
50. M. Malat şi V. Suk, Chemist-Analyst, *45*, 30 (1956).
51. F. Sierra-Jimenez şi C. Sanchez-Pedreno, Inform. Quim. anal., *14* 91 (1960).
52. J. Körbl, R. Přibil şi A. Emr, Coll. Czech. Chem. Comm., *22*, 961 (1957).
53. G. Bionda, Atti Acad. Sci. Torino, *88*, 384 (1953).
54. L. Erdey şi L. Pólós, Analyt. Chim. Acta, *17*, 458 (1957).
55. H. Flaschka şi H. Abdine, Chemist-Analyst, *45*, 2 (1956).
56. M. Malat, V. Suk şi A. Jeničkova, Coll. Czech. Chem. Comm., *19*, 1156 (1954).
57. V. Suk, M. Malat şi A. Jeničkova, Coll. Czech. Chem. Comm., *20*, 158 (1955).
58. R. Přibil, şi E. Körös, Acta Pharm. Hung., *27*, 1 (1957).
59. H. Flaschka, Mikrochim. Acta, *39*, 315 (1952).
60. J. Vrestál şi J. Havir, Coll. Czech. Chem. Comm., *22*, 316 (1957).
61. H. Flaschka, şi A. M. Amin, Mikrochim. Acta, *1953*, 414.
62. F. Vydra, R. Přibil şi J. Körbl, Coll. Czech. Comm., *24*, 2623 (1959).
63. H. Flaschka şi H. Abdine, Z. analyt. Chem., *152*, 77 (1956).
64. H. Flaschka şi A. M. Amin, Z. analyt. Chem., *140*, 6 (1953).
65. J. J. Kinnunen şi B. Wennerstrand, Chemist-Analyst, *46*, 92 (1957).
66. G. Gattow şi D. Schott, Z. analyt. Chem., *188*, 81 (1962).
67. S. Kotrly şi J. Vrestál, Coll. Czech. Chem. Comm., *25*, 1148 (1960).
68. A. I. Busev, Zhur. anal. Khim., *12*, 386 (1957).
69. B. Singh, S. S. Sahota şi M. S. Mankota, Z. analyt. Chem., *173*, 275 (1960).
70. P. C. Kundu, Z. analyt. Chem., *184*, 255 (1961).
71. V. G. Goryshina şi E. V. Romanova, Zavodskaya Lab., *23*, 781 (1957).
72. A. Musil şi M. Theis, Z. analyt. Chem., *144*, 427 (1955).
73. F. Lieber, Z. analyt. Chem., *177*, 429 (1960).
74. G. Schwarzenbach, *Die komplexometrische Titration*. Enke-Verlag, Stuttgart, 1956, p. 60.

Scanned with OKEN Scanner

75. H. Flaschka, Fette und Seifen, *54*, 267 (1952).
76. J. Kinnunen şi B. Wennerstrand, Chemist-Analyst, *44*, 33 (1955).
77. H. Flaschka şi F. Huditz, Z. analyt. Chem., *137*, 104 (1952).
78. S. Takamato, J. Chem. Soc. Japan, *76*, 1339 (1955).
79. S. Takamoto, J. Chem. Soc. Japan, *76*, 1342 (1955).
80. E. Bányai, E. B. Gere şi L. Erdey, Talanta, *4*, 133 (1960).
81. A. I. Busev, A. G. Petrenko şi I. A. Bykhowskaya, Zavodskaya Lab., *27*, 659 (1961).
82. G. W. C. Milner şi J. L. Woodhead, Analyst, *79*, 363 (1954).
83. C. Liteanu, I. Crişan, Studii şi Cercetări Chim. Fil. Cluj, *12*, 261 (1961).
84. C. Liteanu, I. Crişan şi G. Rencz, Stud. Univ. Babeş-Bolyai, Chem., *8*, 85 (1963).
85. B. Bieber şi Z. Večera, Coll. Czech. Chem. Comm., *26*, 2081 (1961).
86. C. Liteanu, I. Crişan şi V. Albert, Stud. Univ. Babeş-Bolyai, Chem., *8*, 89 (1963).
87. E. Lassner şi R. Scharf, Z. analyt. Chem., *167*, 114 (1959).
88. B. Sen, Z. analyt. Chem., *157*, 2 (1957).
89. J. Dolezal, I. Novozamsky şi J. Zyka, Coll. Czech. Chem. Comm., *27*, 1830 (1962).
90. R. Pilleri, Z. analyt. Chem., *157*, 1 (1957).
91. H. Flaschka şi F. Sadek, Chemist-Analyst, *47*, 30 (1958).
92. F. Sadek şi C. N. Reilley, Analyt. Chem., *31*, 496 (1959).
93. W. G. Scribner şi C. N. Reilley, Analyt. Chem., *30*, 1452 (1958).
94. E. Gagliardi şi H. Reimers, Z. analyt. Chem., *160*, 1 (1958).
95. R. Přibil şi Z. Roubal, Coll. Czech. Chem. Comm., *19*, 1162 (1954).
96. R. Přibil, Coll. Czech. Chem. Comm., *19*, 58 (1954).
97. R. Přibil, şi V. Vesely, Talanta, *8*, 880 (1961).
98. W. Z. Jablonski şi E. A. Johnson, Analyst, *85*, 297 (1960).
99. I. V. Morachewski şi L. A. Volf, Zhur. analit. Khim., *15*, 656 (1960).
100. W. Berndt şi J. Sara, Talanta, *8*, 653 (1961).
101. A. Ringbom, G. Pensar şi E. Wanninen, Analyt. Chim. Acta, *19*, 525 (1958).
102. H. Flaschka şi J. Ganchoff, Talanta, *9*, 720 (1962).
103. G. Schwarzenbach, *Die komplexometrische Titration*. II. Aufl., Enke-Verlag, Stuttgart, 1956, p. 62.
104. idem, ibid., p. 66.
105. V. Tihomirova şi O. Simačkova, Coll. Czech. Chem. Comm., *22*, 982 (1957).
106. E. Körös, Magyar Kém. Folyóirat, *59*, 137 (1953).
107. R. Přibil, Coll. Czech. Chem. Comm., *14*, 465 (1954).
108. K. Ueno, Analyt. Chem., *29*, 1668 (1957).
109. C. Liteanu, Gh. Murgu şi L. Marinescu, Z. analyt. Chem., *175*, 1 (1960).
110. J. Kinnunen şi B. Merikanto, Chemist-Analyst, *41*, 76 (1952).
111. H. Flaschka, Z. analyt. Chem., *138*, 332 (1953).
112. H. Flaschka şi F. Huditz, Z. analyt. Chem., *137*, 172 (1952).
113. R. Přibil, Coll. Czech. Chem. Comm., *19*, 1171 (1954).
114. K. Yamaguchi şi K. Ueno, Japan Analyst, *12*, 55 (1963).
115. H. Flaschka şi R. Püschel, Z. analyt. Chem., *143*, 330 (1954).

Scanned with OKEN Scanner

116. C. Liteanu, I. Lukács şi C. Strusievici, Analyt. Chim. Acta, *24*, 200 (1961).
117. E. Lassner, R. Scharf şi P. L. Reiser, Z. analyt. Chem., *165*, 88 (1958).
118. R. Přibil, *Complexonii în chimia analitică*. Traducere din limbă cehă, Editura tehnică, Bucureşti, 1961, p. 360.
119. T. Tettweiler şi W. Pilz, Neturwiss., *41*, 332 (1954).
120. R. Belcher, D. Gibbons şi T. S. West, Chem. and Ind., *1954*, 127.
121. J. Odler şi J. Gebauer, Chem. Zvesti, *15*, 563 (1961).
122. K. F. Sporek, Analyt. Chem., *30*, 1032 (1958).
123. R. Bennewitz şi T. Tänzer, Mikrochim. Acta, *1959*, 835.
124. H. Flaschka şi A. Holasek, Mikrochim. Acta, *39*, 101 (1952).
125. K. Riedel, Z. analyt. Chem., *168*, 106 (1959).
126. C. Liteanu, I. Crişan şi L. Truţa, Stud. Univ. Babeş-Bolyai, Chem., *8*, 31 (1963).
127. C. Liteanu, I. Crişan şi L. Truţa, Stud. Univ. Babeş-Bolyai, Chem., *8*, 40 (1963).
128. R. Vasiliev şi G. Anastasescu, Rev. Chim. (Bucureşti) *11*, 298 (1960).
129. P. Kivalo, Analyt. Chem., *27*, 1809 (1955).
130. J. Vřestal, J. Havir, J. Brandstetter şi S. Kotrly, Coll. Czech. Chem. Comm., *23*, 886 (1958).
131. L. Fülöp şi A. Blazsek, Farmacia, *10*, 525 (1962).
132. C. Hennart, Analyt. Chim. Acta, *25*, 150 (1961).
133. B. Budešinsky, Pharmazie, *10*, 597 (1955).
134. C. Hennart şi E. Merlin, Analyt. Chim. Acta, *17*, 534 (1957).
135. B. Budešinsky, Coll. Czech. Chem. Comm., *22*, 230 (1957).
136. B. Budešinsky, Coll. Czech. Chem. Comm., *22*, 1147 (1957).
137. B. Budešinsky, şi E. Vaničkova. Coll. Czech. Chem. Comm., *22*, 236 (1957).
138. B. Budešinsky, Coll. Czech. Chem. Comm., *22*, 1141 (1957).
139. B. Budešinsky. Coll. Czech. Chem. Comm., *26*, 781 (1961).
140. E. Sjöström şi W. Rittner, Z. analyt. Chem., *153*, 321 (1956).
141. A. Kellner şi L. Szekeres, Chemist-Analyst, *54*, 75 (1966).
142. S. Turina şi V. Marjnovic-Krajovan, Z. anal. Chem., *196*, 32 (1963).
143. N. I. Pevnyi, Z. A. Fioletova, V. I. Jihareva şi N. N. Kuvaldina, Zavodskaya Lab., *36*, 666 (1970).

Scanned with OKEN Scanner

6

VOLUMETRIA PRIN REACȚII CU FORMARE DE COMBINAȚII MERCURICE PUȚIN DISOCIATE (MERCURIMETRIA)

Titrimetria prin reacții cu formare de combinații puțin disociate (mercurimetria) folosește reacția dintre sărurile oxigenate solubile mercurice și soluțiile halogenurilor sau ale pseudohalogenurilor. Se formează halogenura sau pseudohalogenura mercurică puțin disociată.

Din punct de vedere al disociației, sărurile mercurice se pot împărți în două clase:

— săruri care se disociază puternic și

— săruri slab disociate. Din prima clasă fac parte cele cu un anion oxigenat, de exemplu azotatul, percloratul etc. Din cea de-a doua clasă fac parte halogenurile, pseudohalogenurile și cele în care mercurul se leagă la carbon sau azotat, cu excepția fluorurii care este puternic disociată. Disociația electrolitică a sărurilor din această clasă scade în următoarea ordine:

$$HgCl_2 > HgBr_2 > Hg(SCN)_2 > HgI_2 > Hg(CN)_2.$$

Reacția între o sare oxigenată mercurică puternic disociată, de exemplu $Hg(NO_3)_2$, și una care conține unul din acești anioni X, va fi o reacție al cărei echilibru va fi cu atît mai mult deplasat spre dreapta, cu cît sarea mercurică rezultată va fi mai puțin disociată:

$$Hg(NO_3)_2 + 2MX \rightleftharpoons HgX_2 + 2MNO_3$$

Solubilitatea în apă a halogenurilor și pseudohalogenurilor mercurice este diferită, și anume:

$HgCl_2$, 6,60% (20°C); $HgBr_2$, 0,62% (25°C);

$Hg(SCN)_2$, 0,07% (25°C); HgI_2, $6{,}36 \cdot 10^{-7}$ % (19°C);

$Hg(CN)_2$, 8,00% (0° C).

a. Curba de titrare

Se ia de exemplu reacția dintre o clorură și $Hg(NO_3)_2$:

$$2NaCl + Hg(NO_3)_2 \rightleftharpoons HgCl_2 + 2NaNO_3$$

sau

$$2Cl^- + Hg^{2+} \rightleftharpoons HgCl_2.$$

$HgCl_2$ rezultată, formează cu restul NaCl din soluție următorul complex:

$$HgCl_2 + 2NaCl \rightleftharpoons Na_2[HgCl_4].$$

Pe măsură însă ce prin titrare NaCl dispare, au loc și următoarele reacții:

$$3Na_2[HgCl_4] + Hg(NO_3)_2 = 4Na\,[HgCl_3] + 2NaNO_3$$

și

$$2Na\,[HgCl_3] + Hg(NO_3)_2 = 3HgCl_2 + 2NaNO_3.$$

$HgCl_2$ se disociază în modul următor:

$$HgCl_2 \rightleftharpoons Hg^{2+} + 2Cl^-$$

pentru care [1]:

$$K = \frac{[Hg^{2+}]\,[Cl^-]^2}{[HgCl_2]} = 9{,}80 \cdot 10^{-15}. \qquad (1)$$

Deoarece la titrarea Cl^- cu $Hg(NO_3)_2$ corespunde totdeauna un consum de Hg^{2+} puțin mai mare decît 1 Hg^{2+} pentru 2 Cl^-, rezultă că disocierea $HgCl_2$ după reacția:

$$HgCl_2 \rightleftharpoons HgCl^+ + Cl^-$$

este confirmată și pe această cale, întrucît ionii Cl^- care rezultă din această reacție vor reacționa de asemenea cu ionii Hg^{2+} din $Hg(NO_3)_2$.

Deoarece complecșii $[HgCl_4]^{2-}$ și $[HgCl_3]^-$ sînt destul de mult disociați ($k_3 \cdot k_4 = 1{,}12 \cdot 10^{-2}$ [1]), se va face abstracție de prezența lor în soluție în vederea calculului curbei de titrare. În același scop, se va face abstracție și de disociația clorurii mercurice în $HgCl^+$ și Cl^-:

— Pînă la punctul de echivalență, se consideră deci că în soluție există numai molecule de $HgCl_2$ și NaCl. Din (1)

$$K = \frac{[Hg^{2+}]\,[Cl^-]^2}{[HgCl_2]} = 9{,}80 \cdot 10^{-15},$$

rezultă:

$$[Hg^{2+}] = K \cdot \frac{[HgCl_2]}{[Cl^-]^2}. \qquad (2)$$

În cazul unei soluții $2 \cdot 10^{-1}$ *m* de Cl^-, dacă se titrează cu o soluție 10^{-1} *m* de $Hg(NO_3)_2$, pentru 10% Cl^- titrat:

$[HgCl_2] = 9{,}09 \cdot 10^{-3}$, iar

$[Cl^-] = 1{,}64 \cdot 10^{-1}$, de unde

$[Hg^{2+}] = 3{,}31 \cdot 10^{-15}$ respectiv $pHg = 14{,}48$.

— La punctul de echivalenţă, în soluţie există molecule de $HgCl_2$ şi cum din reacţia:

$$HgCl_2 \rightleftharpoons Hg^{2+} + 2Cl^-$$

$$[Cl^-] = 2[Hg^{2+}],$$

înlocuind în (1) se obţine:

$$K = \frac{[Hg^{2+}](2[Hg^{2+}])^2}{[HgCl_2]},$$

de unde:

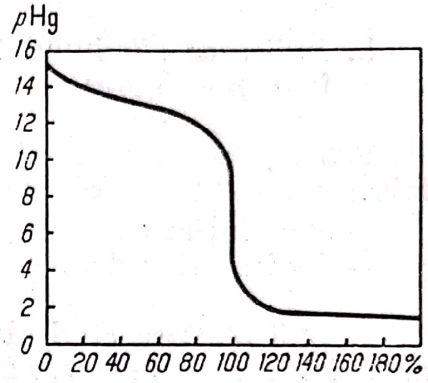


Fig. 78. Curba de titrare a Cl^- cu Hg^{2+}.

$$[Hg^{2+}] = \sqrt[3]{\frac{[HgCl_2]}{4}K} = 4{,}97 \cdot 10^{-6}$$

şi $pHg = 5{,}30$.

— După punctul de echivalenţă se va calcula $[Hg^{2+}]$ în funcţie de excesul de $Hg(NO_3)_2$, considerînd că acesta va fi total disociat. Pentru 0,1% exces de $Hg(NO_3)_2$,

$$[Hg^{2+}] = 5{,}00 \cdot 10^{-5}$$

şi $pHg = 4{,}30$

În tabela 123 sînt date valorile pHg pentru diferite momente ale titrării, iar în figura 78 este reprezentată curba de titrare corespunzătoare.

Tabela 123

Valorile pHg pentru diferite momente ale titrării Cl^- cu $Hg(NO_3)_2$

$Hg(NO_3)_2$ adăugat, în %	$[HgCl_2]$	$[Cl^-]$	$[Hg^{2+}]$	pHg
10	$9{,}09 \cdot 10^{-3}$	$1{,}64 \cdot 10^{-1}$	$3{,}31 \cdot 10^{-15}$	14,48
20	$1{,}67 \cdot 10^{-2}$	$1{,}33 \cdot 10^{-1}$	$8{,}84 \cdot 10^{-15}$	14,06
50	$3{,}33 \cdot 10^{-2}$	$6{,}65 \cdot 10^{-2}$	$7{,}38 \cdot 10^{-14}$	13,13
80	$4{,}44 \cdot 10^{-2}$	$2{,}22 \cdot 10^{-2}$	$8{,}83 \cdot 10^{-13}$	12,05
90	$4{,}74 \cdot 10^{-2}$	$1{,}06 \cdot 10^{-2}$	$4{,}13 \cdot 10^{-12}$	11,38
99	$4{,}98 \cdot 10^{-2}$	$1{,}01 \cdot 10^{-3}$	$4{,}78 \cdot 10^{-10}$	9,32
99,9	$4{,}998 \cdot 10^{-2}$	$1{,}00 \cdot 10^{-4}$	$4{,}90 \cdot 10^{-9}$	8,31
100	$5{,}00 \cdot 10^{-2}$	$9{,}94 \cdot 10^{-6}$	$4{,}97 \cdot 10^{-6}$	5,30
100,1	—	—	$5{,}00 \cdot 10^{-5}$	4,30
101	—	—	$4{,}98 \cdot 10^{-4}$	3,30
110	—	—	$4{,}76 \cdot 10^{-3}$	2,32
150	—	—	$2{,}00 \cdot 10^{-2}$	1,70
200	—	—	$3{,}33 \cdot 10^{-2}$	1,48

b. Indicarea sfîrşitului titrării în mercurimetrie

Pentru sesizarea punctului de echivalenţă în titrarea cu Hg^{2+} se pot folosi două tipuri de indicatori:

— reactivi ai ionilor participanţi la reacţia de titrare şi
— indicatori redox.

1. Indicatori reactivi ai ionilor pot fi de două categorii: care formează precipitate şi care formează compuşi coloraţi solubili.

Dintre cei care formează precipitate cu ionii Hg^{2+} la început s-a folosit ureea [2] apoi fericianura de potasiu [3]. Ulterior s-a introdus nitroprusiatul de sodiu $Na_2[Fe(CN)_5NO]$ [4] care cu ionii Hg^{2+} formează un compus greu solubil $Hg[Fe(CN)_5NO]$ şi pentru care $S = 1{,}59 \cdot 10^{-10}$. Se mai foloseşte şi iodatul de potasiu [5].

Dintre indicatorii care dau compuşi solubili coloraţi se foloseşte difenilcarbazida [6] (soluţie alcoolică 1%) şi difenilcarbazona [6] (soluţie alcoolică 1%). Ionii Hg^{2+} în exces formează cu ambii reactivi complecşi interni coloraţi: în roşu-violet cu difenilcarbazida şi în violet sau albastru cu difenilcarbazona, după aciditatea soluţiei.

Ca indicator mercurimetric se poate folosi β-nitrozo-α-naftolul [7] (1 picătură soluţie 3% în alcool). La titrarea cu $Hg(NO_3)_2$ în mediu acid este colorat în galben-verzui, iar la punctul de echivalenţă, cu ionii Hg^{2+} se colorează în portocaliu. Se foloseşte şi fluoroglucina [8].

— *Amestecuri de indicatori.* Pot fi de două categorii: care conţin un reactiv pentru Hg^{2+} şi un colorant oarecare şi amestecuri care conţin doi reactivi pentru Hg^{2+}.

Astfel, din prima categorie avem amestecul de difenilcarbazidă + albastru de bromfenol [9], amestecul de difenilcarbazonă + albastru de bromfenol [10]. În cazul acestui din urmă amestec, virajul este cu deosebire net la $pH < 3{,}0$ de aceea se titrează cu o soluţie de $Hg(NO_3)_2$ slab acidulată cu HNO_3 (la $pH = 2{,}50$).

Din a doua categorie avem amestecul de difenilcarbazonă + β-nitrozo-α-naftol [7]. În mediu acid, difenilcarbazona este incoloră, iar chelatul său cu Hg^{2+} este violet în timp ce β-nitrozo-α-naftolul este galben-verzui, iar chelatul său cu Hg^{2+} este portocaliu. Cele două culori de viraj (violet + portocaliu) se suprapun şi la punctul de echivalenţă culoarea trece foarte net de la galben-verzui la roşu-vişiniu.

— *Indicatorii redox* pot funcţiona numai dacă în soluţie poate exista un sistem oxido-reducător. În cazul titrării cu Hg^{2+} această posibilitate este uşor de realizat, prin adaos de puţină sare mercuroasă.

Aşadar titrarea se efectuează o dată cu evoluţia sistemului redox:

$$2Hg^{2+} + 2e \rightleftharpoons Hg_2^{2+}, \quad E_0 = 0{,}91 \text{ V}$$

Scanned with OKEN Scanner

şi pentru care:

$$E = 0{,}91 + 0{,}029 \lg \frac{[Hg^{2+}]^2}{[Hg_2^{2+}]}.$$

Pe măsură ce titrarea cu Hg^{2+} se desfăşoară, creşte nu numai $[Hg^{2+}]$, dar şi $[Hg_2^{2+}]$. Într-adevăr, la adaosul de Hg_2^{2+} la începutul titrării se formează Hg_2X_2, un precipitat, deci, a cărui solubilitate creşte pe măsură ce scade $[X^-]$.

Un indicator a cărui culoare se schimbă din cauza modificării potenţialului sistemului $2Hg^{2+} + 2e \rightleftharpoons Hg_2^{2+}$ este albastru variamin B [11]. Proprietăţile sale au fost descrise la complexometrie (p.575).

Deoarece ionii Hg^{2+} formează precipitate cu solubilităţi diferite cu $K_3[Fe(CN)_6]$ şi $K_4[Fe(CN)_6]$, în mercurimetrie există posibilitatea folosirii indicatorilor redox a căror culoare se schimbă, o dată cu evoluţia sistemului fericianură/ferocianură [12].

$$[Fe(CN)_6]^{3-} + e \rightleftharpoons [Fe(CN)_6]^{4-},$$

pentru care:

$$E = E_0 + 0{,}058 \lg \frac{[[Fe(CN)_6]^{3-}]}{[[Fe(CN)_6]^{4-}]}.$$

Deoarece ferocianura mercurică este mult mai greu solubilă decît fericianura mercurică, excesul de $Hg(NO_3)_2$ imediat după punctul de echivalenţă provoacă o scădere puternică a concentraţiei ionilor cu $[Fe(CN)_6]^{4-}$, o dată cu creşterea bruscă a potenţialului ($E \simeq 1{,}00$ V).

În soluţia de titrat se adaugă, de fapt, numai fericianură de potasiu (1 picătură soluţie $4 \cdot 10^{-2}$ *m* la 50 ml), care, fiind impurificată cu ferocianură, aduce deci în soluţie ambii componenţi ai sistemului redox a cărui evoluţie în decursul titrării provoacă oxidarea indicatorului o dată cu schimbarea culorii sale.

La evoluţia sistemului redox fericianură / ferocianură, sub acţiunea ionilor Hg^{2+} îşi schimbă culoarea o serie de substanţe ca: difenilamina (1% în H_2SO_4 conc.), acidul defenilaminsulfonic (0,2% în apă), feroina (soluţie $2{,}5 \cdot 10^{-2}$ *m*, în apă), o serie de coloranţi trifenilmetanici ca: albastru L astral G, albastru-azur S, erioglaucina A, setoglaucina O, formilvioletul etc. (toţi în soluţie 0,1% în apă).

c. Eroarea de titrare

Dacă se foloseşte nitroprusiatul de sodiu ca indicator, trebuie să se calculeze momentul cînd apare precipitatul de $Hg[Fe(CN)_5NO]$ pentru care $S = 1{,}59 \cdot 10^{-10} = [[Fe(CN)_5NO]^{2-}] \cdot [Hg^{2+}]$ şi deci precipitarea va avea loc cînd:

$$[Hg^{2+}] = \frac{1{,}59 \cdot 10^{-10}}{[[Fe(CN)_5NO]^{2-}]}.$$

Pentru ca precipitatul să apară pentru 0,1% exces de $Hg(NO_3)_2$ cînd $[Hg^{2+}] = 5{,}00 \cdot 10^{-5}$, va trebui ca în conformitate cu formula de mai sus să rezulte:

$$[[Fe(CN)_5NO]^{2-}] = 3{,}18 \cdot 10^{-6},$$

adică $9{,}48 \cdot 10^{-4}$ g $Na_2[Fe(CN)_5NO] \cdot 2H_2O$ la 1 000 ml soluție.

Experiența arată însă că la o asemenea concentrație în nitroprusiat de sodiu, nu apare precipitatul. La titrarea Cl^- cu $Hg(NO_3)_2$ se adaugă o soluție de nitroprusiat de sodiu 20%, astfel încît la 200 ml soluție să existe 0,06 g (0,3 ml), adică $[[Fe(CN)_5NO]^{2-}] = 10^{-3}$.

La această concentrație,

$$[Hg^{2+}] = \frac{S}{[[Fe(CN)_5NO]^{2-}]} = \frac{1{,}59 \cdot 10^{-10}}{10^{-3}} = 1{,}59 \cdot 10^{-7},$$

deci precipitatul de nitroprusiat mercuric pentru acest adaos de indicator apare înaintea punctului de echivalență calculat plecînd de la reacția:

$$HgCl_2 \rightleftharpoons Hg^{2+} + 2Cl^-$$

pentru care:

$$K = 9{,}80 \cdot 10^{-15}.$$

Pentru $[Hg^{2+}] = 1{,}59 \cdot 10^{-7}$, dacă inițial $V = 80$ ml, iar la sfîrșitul titrării $V = 100$ ml, atunci:

$$[HgCl_2] = \frac{80}{100} \cdot 10^{-1} = 8 \cdot 10^{-2}$$

și conform reacției (2) se obține:

$$[Cl^-] = \sqrt{K \frac{[HgCl_2]}{[Hg^{2+}]}} = \sqrt{\frac{9{,}80 \cdot 10^{-15} \cdot 8{,}00 \cdot 10^{-2}}{1{,}59 \cdot 10^{-7}}} = 7{,}02 \cdot 10^{-5}.$$

Dacă inițial volumul soluției era de 80 ml, iar la sfîrșitul titrării de 100 ml, atunci în momentul cînd trebuie să apară precipitatul de nitroprusiat mercuric, se obține

$$[Cl^-] = 7{,}02 \cdot 10^{-5},$$

adică:

$$\frac{100 \; 7{,}02 \cdot 10^{-5}}{1\,000} = 7{,}02 \cdot 10^{-6} \text{ moli } Cl^-,$$

din care trebuie să se scadă cantitatea de Cl^- rezultată din disocierea clorurii mercurice în soluția în care $[Cl^-] = 7{,}02 \cdot 10^{-5}$. Pentru a calcula $[Cl^-]$ care rezultă din disociația $HgCl_2$ în soluția în care $[Cl^-]_{total} = 7{,}02 \cdot 10^{-5}$, se pleacă de la reacția:

$$HgCl_2 \rightleftharpoons Hg^{2+} + 2Cl^-,$$

după care:

$$[Cl^-] = 2[Hg^{2+}].$$

Luînd în considerare expresia constantei de echilibru se obține:

$$K = \frac{[Hg^{2+}][C^-]^2}{[HgCl_2]}$$

și deci:

$$[Hg^{2+}] = \frac{[HgCl_2]}{[Cl^-]^2} \cdot K.$$

Pentru:

$$[Cl^-] = 7{,}02 \cdot 10^{-5} \text{ și } [HgCl_2] = 8 \cdot 10^{-2},$$

$$[Hg^{2+}] = \frac{8 \cdot 10^{-2}}{(7{,}02 \cdot 10^{-5})^2} \cdot 9{,}8 \cdot 10^{-15} = 1{,}59 \cdot 10^{-7},$$

deci $[Cl^-]$ rezultat din disociația $HgCl_2$ va fi:

$$2 \cdot 1{,}59 \cdot 10^{-7} = 3{,}18 \cdot 10^{-7},$$

adică în 100 ml sînt $3{,}18 \cdot 10^{-8}$ moli.

Rezultă deci că la *virajul* indicatorului, cantitatea titrabilă de Cl^- este de:

$$7{,}02 \cdot 10^{-6} - 3{,}18 \cdot 10^{-8} = 6{,}99 \cdot 10^{-6} \text{ moli}$$

și care, raportată la cantitatea de:

$$\frac{80 \cdot 2 \cdot 10^{-1}}{1\,000} = 1{,}6 \cdot 10^{-2} \text{ moli } Cl^-$$

cît era inițial, reprezintă o eroare de titrare de $-4{,}37 \cdot 10^{-2}$ %.

Tocmai de aceea se adaugă indicator în concentrație mai mare, pentru ca precipitatul să apară cu puțin înaintea punctului de echivalență teoretic, deoarece, în fond, din cauza reacției $HgCl_2 \rightleftharpoons HgCl^+ + Cl^-$ care cauzează un consum de $Hg(NO_3)_2$ cu puțin mai mare (pentru 1 Hg^{2+} trebuie să corespundă 2 Cl^-), și punctul de echivalență real este deplasat spre exces de reactiv și în acest caz, punctul de echivalență observat (apariția precipitatului de nitroprusiat mercuric) va coincide numai cu punctul de echivalență al reacției $2Cl^- + Hg^{2+} = HgCl_2$.

Pentru titrarea clorurilor solubile cu soluția de $Hg(NO_3)_2$ consumul de Hg^{2+} este mai mare decît acela socotit, adică 1 Hg^{2+} pentru 2 Cl^-, cu 0,93%, adică pentru 1 echivalent de Cl^- se consumă 1,0093 echivalenți de Hg^{2+}, tocmai din cauza disocierii secundare a clorurii mercurice.

$$HgCl_2 \rightleftharpoons HgCl^+ + Cl^-,$$

iar ionii Cl^- care apar vor consuma ionii de Hg^{2+} ai $Hg(NO_3)_2$.

Scanned with OKEN Scanner

d. Prepararea şi titrarea soluţiei de azotat mercuric

Pentru obţinerea unei soluţii $Hg(NO_3)_2$ cu titru cunoscut se poate proceda în două moduri plecînd de la:

HgO *chimic pur*. $M = 216{,}589$ (substanţă etalon) obţinut aşa după cum se arată mai jos[1]. Se cîntăreşte cantitatea necesară pentru normalitatea dorită, care se dizolvă în minimum de acid azotic pur (lipsit de Cl^-) şi se aduce la volum cunoscut în balon cotat. De exemplu, pentru o soluţie de $Hg(NO_3)_2$ 10^{-1} *n* se cîntăresc 10,8295 g HgO şi după dizolvare în acid azotic se aduce la 1 l:

— $Hg(NO_3)_2 \cdot 1/2\ H_2O$ care se dizolvă în apă acidulată cu HNO_3, urmînd ca titrul soluţiei obţinute să se stabilească cu NaCl.

În acest scop se cîntăreşte cantitatea de $Hg(NO_3)_2 \cdot 0{,}5\ H_2O$ pentru normalitatea dorită şi se dizolvă în volumul corespunzător de apă acidulată cu HNO_3 pînă cînd soluţia este limpede. De exemplu, pentru 1 l soluţie 10^{-1} *n*, se cîntăresc 17 g $Hg(NO_3)_2 \cdot 0{,}5\ H_2O$. Se cîntăresc apoi 0,10 — — 0,15 g NaCl chimic pură şi topită (substanţă etalon) şi se aduce într-un flacon de titrare. Se adaugă 100—150 ml apă şi 0,3 ml soluţie 20% de nitroprusiat de sodiu. Se titrează apoi la temperatura ordinară cu soluţia de $Hg(NO_3)_2$ pînă la opalescenţă persistentă. Pentru a observa mai uşor punctul de echivalenţă, sub flaconul de titrare se aşază o hîrtie neagră.

Se poate prepara o soluţie de NaCl de normalitatea dorită plecînd de la NaCl chimic pură şi topită. De exemplu, se cîntăresc 5,8443 g NaCl şi în balon cotat se aduce cu apă la 1 l, obţinîndu-se o soluţie 10^{-1} *n*. Din această soluţie se iau 10—20 ml, se diluează cu 100—150 ml apă şi se titrează cu soluţia de $Hg(NO_3)_2$. Din volumul soluţiei de $Hg(NO_3)_2$ se scade, pentru 200 ml (volumul final după titrare), 0,20 ml (corecţia de opalescenţă), ceea ce reprezintă volumul în plus de soluţie de ioni Hg^{2+} necesar pentru punctul de echivalenţă teoretic, pentru o produce o opalescenţă vizibilă.

Deoarece $HgCl_2$ formată în decursul titrării se disociază:

$$HgCl_2 \rightleftharpoons HgCl^+ + Cl^-$$

aşa după cum s-a spus, consumul de $Hg(NO_3)_2$ este mai mare decît acela corespunzător reacţiei fundamentale:

$$2Cl^- + Hg^{2+} = HgCl_2$$

şi anume pentru un echivalent de Cl^- se consumă, nu un echivalent de Hg^{2+}, ci 1,0093 echivalenţi Hg^{2+}. Din acest motiv pentru a calcula titrul

[1] Se adaugă 500 ml soluţie 10% de $HgCl_2$ în 325 ml soluţie 1,5 n de NaOH, agitîndu-se continuu. Precipitatul de HgO se spală cu apă distilată pînă nu se mai colorează în roz cu fenolftaleină (pînă la îndepărtarea hidroxidului de sodiu). Se usucă în exsicator de vid pînă la masă constantă. Se păstrează la întuneric.

soluției de $Hg(NO_3)_2$ se înmulțește masa HgO cîntărită cu 1,0093, sau se înmulțește masa NaCl cu:

$$\frac{1}{1{,}0093} = 0{,}9908.$$

— Se poate obține o soluție de $Hg(NO_3)_2$ cu titrul cunoscut, plecînd de la mercur metalic, distilat și cîntărit, dizolvîndu-l pe baie de apă în HNO_3 liber de clor; se evaporă la uscare, apoi se ia cu apă acidulată cu HNO_3 și se aduce în balon cotat.

e. Determinări prin reacții cu formare de combinații mercurice puțin disociate

1. Determinarea clorurilor și bromurilor. Pentru determinarea clorurilor și bromurilor se procedează exact ca și la stabilirea titrului soluției de $Hg(NO_3)_2$ cu NaCl. Înainte de titrarea cu $Hg(NO_3)_2$, soluția se acidulează cu HNO_3.

Soluția de nitroprusiat de sodiu trebuie să fie relativ proaspătă (2—3 luni), altfel nitroprusiantul se descompune, iar HCN rezultat cauzează erori.

Se va titra de asemenea la temperatura ordinară, deoarece la temperatură mai ridicată (50—80°C), soluția de nitroprusit, deși proaspăt preparată, se descompune, rezultînd HCN care dă erori la titrare (consum mai mare de $Hg(NO_3)_2$).

La titrarea bromurilor trebuie să se lucreze în soluții suficient de diluate, astfel încît, la punctul de echivalență, concentrația în $HgBr_2$ să fie sub limita de precipitare a acesteia, adică sub 0,62% (la 25°C). În caz contrar, precipită $HgBr_2$, care se poate confunda cu precipitatul de nitroprusiat mercuric, producînd astfel erori de titrare [4].

Din aceste motive titrarea se face cel mai bine în prezență de difenilcarbazidă sau de difenilcarbazonă [6].

În prezența acestor indicatori (la 100 ml 4 picături soluție 0,5% în alcool) titrarea se face în soluție slab azotică (1 picătură HNO_3 conc. la 100 ml) pînă la trecerea culorii la violet.

La titrarea clorurilor, din volumul soluției de $Hg(NO_3)_2$ se va scădea 0,20 ml, iar la titrarea bromurilor se va scădea 0,13 ml, pentru un volum final al soluției de 200 ml.

În toate cazurile, această corecție reprezintă volumul de soluție de $Hg(NO_3)_2$ corespunzător formării nitroprusiatului mercuric necesar pentru observarea unei opalescențe.

1 ml $Hg(NO_3)_2$ 10^{-1} n corespunde la 3,5453 mg Cl^- și 7,9904 mg Br^-.

Determinarea mercurimetrică a clorurilor (incolore și ionizate) în prezență de difenilcarbazonă [13] prezintă o serie de avantaje față de metodele argentometrice Mohr și Volhard. Nu apare un precipitat și de aceea virajul

indicatorului este mult mai net. Soluția de $Hg(NO_3)_2$ nu este sensibilă la lumină și nu lasă pete. Costul unei analize este aproximativ o pătrime din costul după metoda Volhard.

Clorurile și bromurile pot fi dozate și în prezența indicatorilor redox sensibili la evoluția sistemului fericianură/ferocianură. Titrarea se efectuează pentru Cl^- în soluție de H_2SO_4 4—10 *n*, și în prezență de albastru-astral G (trecerea culorii de la galben-verzui la roșu ca focul), iar pentru Br^- în soluție de H_2SO_4 4—10 *n*, dacă se folosesc ca indicatori albastrul-astral, setoglaucina O și formil-violetul.

2. **Determinarea iodurilor.** Soluției care conține 0,13—0,15 g I^- în 10 ml i se adaugă 5 ml alcool de 95%, 2 picături dintr-o soluție de difenilcarbazonă (1% în alcool) și 1—2 picături HNO_3 *n*. Se titrează cu $Hg(NO_3)_2$ 10^{-2} *n* pînă la culoare slab-roz-violet [14].

Dacă se titrează cu soluții mai concentrate de $Hg(NO_3)_2$ se adaugă mai mult alcool (10 ml cînd se lucrează cu soluție 10^{-1} *n*).

Alcoolul se adaugă pentru a împiedica sedimentarea timpurie a HgI_2, ceea ce ar împiedica virajul net al indicatorului.

În soluții foarte diluate, iodurile se pot titra mercurimetric, în mediu de H_2SO_4 1 *n* și în prezență de acid difenilaminsulfonic (0,2 ml soluție 0,2%), după adaosul de fericianură (1 picătură soluție $4 \cdot 10^{-2}$ *m*), pînă la colorarea soluției în violet.

1 ml $Hg(NO_3)_2$ 10^{-2} *n* corespunde la 1,269 mg I^-.

3. **Determinarea cianurilor.** Cianurile se determină mercurimetric în prezența nitroprusiatului de sodiu, în aceleași condiții ca și clorurile sau bromurile. Corecția pentru apariția opalescenței de nitroprusiat mercuric este de 0,07 ml, care se va scădea din volumul soluției de $Hg(NO_3)_2$ [4].

Cianurile și acidul cianhidric se pot determina mercurimetric și astfel: în soluția de cianură sau de acid cianhidric se adaugă un exces dintr-o soluție titrată de $Hg(NO_3)_2$, se acidulează apoi cu HNO_3 și se retitrează excesul de $Hg(NO_3)_2$ cu o soluție de KSCN, în prezență de aluan feric la temperatură sub 15 °C.

Titrarea este posibilă în aceste condiții, deoarece cianura mercurică este mai puțin disociată decît tiocianatul mercuric.

Față de determinarea halogenurilor și a pseudohalogenurilor pe cale argentometrică, determinarea acestora pe cale mercurimetrică prezintă unele avantaje. Astfel, determinarea pe cale mercurimetrică se poate face în soluții cu mult mai diluate, 10^{-2} *n* și chiar 10^{-3} *n* și cu o exactitate suficientă, ceea ce nu se poate realiza la determinarea argentometrică prin metoda Mohr sau Volhard.

De asemenea, față de metoda Mohr, mercurimetria prezintă avantajul de a se putea lucra în soluții acide și în prezența unor ioni metalici, care cu nitroprosiatul nu dau săruri greu solubile. Se poate titra astfel mercurimetric în prezență de Pb^{2+}, Ba^{2+}, Ca^{2+}, Al^{3+}, Cr^{3+}, Fe^{3+}, Zn^{2+}, și Mn^{2+}. Prezența anionilor SO_4^{2-}, PO_4^{3-} și ClO_3^-, de asemenea, nu împiedică determinarea mercurimetrică a halogenurilor și a pseudohalogenurilor amintite.

Scanned with OKEN Scanner

Cianurile mai pot fi determinate mercurimetric şi în prezenţă de indicator redox, albastru-variamin, în modul următor [11]. Soluţia de CN^- se aduce la roz faţă de fenolftaleină, apoi la $pH = 4{,}6$ prin adaos de soluţie tampon acid acetic, + acetat de sodiu (5,7 ml acid acetic glacial +13,6 g acetat de sodiu şi apă la 1 000 ml). Se adaugă 1 picătură soluţie 10^{-1} *n* de $Hg_2(NO_3)_2$ şi se titrează repede cu soluţia de $Hg(NO_3)_2$. Înainte de sfîrşitul titrării se mai adaugă 2 picături indicator şi se definitivează titrarea o dată cu colorarea soluţiei în violet. Dacă soluţia de CN^- este mai diluată, 10^{-2}, *n*, punctul final al titrării este nesigur. Rezultate exacte se obţin, aşadar, numai dacă concentraţia soluţiei de CN^- este mai mare decît 10^{-2} *n*.

Cianurile pot fi titrate cu $Hg(NO_3)_2$ (fără acidulare prealabilă), după adaosul de fericianură (1 picătură soluţie $4 \cdot 10^{-2}$ *m*) şi în prezenţă de verde-erio B, setoglaucină O, erioglaucină A, albastru-xilen (soluţii 0,1%) etc.

1 ml $Hg(NO_3)_2$ 10^{-1} *n* corespunde la 2,6018 mg CN^-.

4. **Determinarea tiocianaţilor.** În cazul folosirii nitroprusiatului de sodiu ca indicator se procedează întocmai ca la determinarea clorurilor, cu precauţia ca la sfîrşitul titrării concentraţia de $Hg(SCN)_2$ să fie mai mică decît 0,07% (la 25°C) pentru a nu se separa şi confunda cu precipitatul de $Hg[Fe(CN)_5NO]$. Din volumul soluţiei de $Hg(NO_3)_2$ se va scădea 0,13 ml pentru un volum final de 200 ml. Această corecţie conţine cantitatea de Hg^{2+} necesară formării unei cantităţi suficiente de nitroprusiat mercuric încît să se poată observa o opalescenţă [4]. Din aceste motive se recomandă folosirea difenilcarbazidei sau a difenilcarbazonei ca indicatori.

La titrarea tiocianaţilor, drept indicator se poate folosi soluţia de alaun feric. Se acidulează soluţia cu HNO_3 şi se titrează pînă la dispariţia culorii roşii-brune. În acest caz se poate titra soluţia de SCN^- şi în concentraţii mai mari, deoarece separarea din soluţie a $Hg(SCN)_2$ nu influenţează exactitatea titrării.

O dată cu creşterea temperaturii creşte şi disociaţia tiocianatului mercuric, şi deoarece la temperaturi de peste 30°C soluţiile saturate de $Hg(SCN)_2$ se colorează în roz cu ionul Fe^{3+}, titrarea va fi condusă la temperaturi mai joase, şi anume sub 15°C. În aceste condiţii, punctul de echivalenţă se sesizează uşor şi titrarea este exactă.

Deoarece se observă mult mai uşor apariţia decît dispariţia culorii, se va lucra mai exact în modul următor: în soluţia de tiocianat se va adăuga un exces dintr-o soluţie titrată de $Hg(NO_3)_2$, care se va retitra sub 15°C cu o soluţie de KSCN în prezenţă de alaun feric, în mediu de HNO_3, pînă la apariţia culorii slab-roz.

Tiocianaţii se pot determina şi în prezenţă de indicator redox albastru-variamin [15], în modul următor. Soluţia care conţine 20—200 mg SCN^- se neutralizează, i se adaugă 1 picătură dintr-o soluţie 0,1 *n* de $Hg_2(NO_3)_2$, apoi se adaugă aproape tot volumul necesar din soluţia titrată de $Hg(NO_3)_2$ (este necesară deci o titrare auxiliară). Se adaugă acum 2 picături soluţie apoasă 1% de acetat de albastru-variamin şi se continuă titrarea pînă la colorarea soluţiei în violet. Prezenţa SO_4^{2-} şi NO_3^- în cantitate de 20 ori mai mare nu jenează determinarea.

Tiocianaţii se mai pot determina şi în prezenţa indicatorilor redox sensibili la evoluţia sistemului fericianură/ferocianură. Se titrează cu $Hg(NO_3)_2$ în soluţie de 1—12 *n* de H_2SO_4 şi în prezenţă de albastru-xilen (1 picătură soluţie 0,1%), după prealabila adăugare a fericianurii de potasiu (1 picătură soluţie $4 \cdot 10^{-2}$ *m*), pînă la trecerea culorii de la galben-verzui la roşu-portocaliu.

1 ml $Hg(NO_3)_2$ 10^{-1} *n* corespunde la 5,8082 mg SCN^-.

5. Determinarea, Cd^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+} şi Zn^{2+} prin titrarea SCN^- din precipitatele $[MePy_{2-4}](SCN)_2$ [16]. *Principiul metodei.* Cationul bivalent se precipită în prealabil ca $[Mepy_{2-4}](SCN)_2$, precipitatul se dizolvă în H_2SO_4, iar în soluţia astfel obţinută se titrează SCN^- cu $Hg(NO_3)_2$ în prezenţă de fericianură şi de indicator redox.

— *Determinarea cadmiului.* La 50—100 ml soluţie de CdX_2 se adaugă 0,5—1,0 g NH_4SCN şi după ce se aduce aproape de fierbere se adaugă 1 ml piridină. Dacă apare deja un precipitat, se diluează cu apă şi se aduce din nou la fierbere. Se lasă să se răcească şi se filtrează printr-un filtru cu placă poroasă de sticlă. Precipitatul nu se aduce cantitativ pe placa poroasă, deoarece soluţia sulfurică a precipitatului se colectează în acelaşi pahar. Precipitatul se spală astfel: de 4—5 ori cu 2—3 ml dintr-o soluţie care conţine 0,1 g NH_4SCN, 2 ml piridină, 25 ml alcool de 95% şi 73 ml apă; de 1—2 ori cu 1 ml soluţie care conţine 1 ml piridină +10 ml alcool absolut.

Precipitatul astfel spălat se dizolvă pe filtru cu 100 ml H_2SO_4 1 *n* şi se spală de 2—3 ori cu aceeaşi soluţie de H_2SO_4. Se adaugă 0,4 ml albastru-xilen VS (soluţie 0,1% în apă) şi 2 picături dintr-o soluţie $4 \cdot 10^{-2}$ *m* de $K_3[Fe(CN)_6]$, apoi se titrează cu soluţie de $Hg(NO_3)_2$ pînă la trecerea culorii de la verde-galben la roşu-portocaliu.

1 ml $Hg(NO_3)_2$ 10^{-1} *n* corespunde la 5,62 mg Cd.

— *Determinarea cobaltului.* Precipitarea se efectuează în aceleaşi condiţii ca pentru cadmiu. Se spală astfel: de 5—6 ori cu 2—3 ml dintr-o soluţie care la 855 ml apă conţine 130 ml alcool, 15 ml piridină şi 1 g NH_4SCN, apoi de 1—2 ori cu 1 ml dintr-o soluţie care conţine 2 ml piridină la 25 ml alcool absolut. Mai departe se procedează ca pentru cadmiu.

1 ml $Hg(NO_3)_2$ 10^{-1} *n* corespunde la 2,9467 mg Co.

— *Determinarea nichelului.* Precipitarea se efectuează în aceleaşi condiţii ca la cadmiu. Precipitatul se spală astfel: de 4—5 ori cu 2—3 ml dintr-o soluţie care la 615 ml apă conţine 370 ml alcool, 5 ml piridină şi 1 g NH_4SCN, apoi de 1—2 ori cu 1 ml dintr-o soluţie care la 10 ml alcool absolut conţine 0,5 ml piridină.

Mai departe se procedează ca pentru cadmiu.

1 ml $Hg(NO_3)_2$ 10^{-1} *n* corespunde la 2,9355 mg Ni.

— *Determinarea zincului.* La 50—75 ml soluţie de ZnX_2 se adaugă 0,5—1,0 g NH_4SCN. După dizolvare se adaugă 1 ml piridină şi după 15 minute precipitatul de $[Znpy_2](SCN)_2$ se filtrează pe placă poroasă de sticlă. Se spală astfel: de 4 ori cu 2—3 ml soluţie care la 615 ml apă conţine

370 ml alcool, 5 ml piridină şi 1 g NH_4SCN, apoi de 2 ori cu 1 ml soluţie care conţine 1 ml piridină la 10 ml alcool absolut.

Mai departe se procedează ca pentru cadmiu.

1 ml $Hg(NO_3)_2$ 10^{-1} *n* corespunde la 3,2685 mg Zn.

6. **Determinarea Cu^{2+}, Cd^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Zn^{2+} şi Mn^{2+} prin titrarea excesului de SCN^-.** *Principiul metodei.* Cationul bivalent se precipită în prealabil ca $[MePy_{2-4}](SCN)_2$ cu un exces dintr-o soluţie titrată de SCN^-. Precipitatul se filtrează iar în soluţia astfel obţinută se determină SCN^-, cu $Hg(NO_3)_2$, în prezenţă de difenilcarbazonă [17].

Modul de lucru. Soluţiei cationului de determinat i se adaugă un exces cunoscut dintr-o soluţie titrată de SCN^- şi 0,5 ml piridină. Se aduce cu apă la 25 ml şi se încălzeşte pe baie de apă 1—2 minute la 60—70°C (pentru Mn^{2+} nu este necesară încălzirea). Se răceşte şi se filtrează. Primele porţiuni se readuc pe pîlnie. Se spală cu apă distilată pînă la eleminarea SCN^-. Filtratul se aduce cu acid formic concetrat la $pH \simeq 3{,}1$ şi apoi se titrează cu $Hg(NO_3)_2$ 10^{-1} *n* în prezenţă de difenilcarbazidă (1—2 picături soluţie alcoolică 1%), pînă la slab violet. Prezenţa Fe^{3+}, Cr^{3+}, Al^{3+}, Bi^{3+}, Sb^{3+}, Sn^{2+} şi Sn^{4+} nu deranjează.

7. **Determinarea mercurului (săruri puternic disociate)** [18]. Ionul Hg^{2+} din soluţiile sărurilor puternic disociate se poate doza prin titrare cu o soluţie de clorură de sodiu. Ca indicator se foloseşte nitroprusiatul de sodiu. O dată cu adaosul de indicator apare precipitatul de nitroprusiat mercuric. Se titrează în aceleaşi condiţii ca şi pentru dozarea halogenurilor şi a pseudohalogenurilor, dar pînă la dispariţia opalescenţei. Are loc următoarea reacţie:

$$Hg^{2+} + 2Cl^- = HgCl_2.$$

Întrucît se observă mai uşor apariţia decît dispariţia opalescenţei, se va lucra pentru dozarea mercurului astfel: în soluţia sării mercurice se va adăuga un exces dintr-o soluţie titrată de NaCl. Excesul de NaCl se va titra cu o soluţie de $Hg(NO_3)_2$, în prezenţa nitroprusiatului de sodiu, pînă la apariţia opalescenţei de nitroprusiat mercuric, în aceleaşi condiţii ca şi la dozarea clorurilor.

Iodura se poate folosi de asemenea pentru titrarea directă a Hg^{2+}. Soluţia titrată de KI se găseşte în flacon şi se titrează cu soluţie de Hg^{2+}, în prezenţa difenilcarbazonei ca indicator (4—5 picături soluţie saturată în alcool). Soluţiei de KI i se adaugă înainte de titrare 2 ml alcool de 96%. La sfîrşitul titrării precipitatul de HgI_2 se colorează în roşu-violet.

Mercurul se mai poate determina indirect, adăugînd un exces dintr-o soluţie titrată de CN^- sau de SCN^-, care se titrează apoi cu $Hg(NO_3)_2$ în prezenţă de indicator redox albastru-variamin (p. 639 şi 645).

Se mai poate determina indirect, adăugînd un exces dintr-o soluţie titrată de Cl^-, Br^- sau SCN^-, care se retitrează cu $Hg(NO_3)_2$, în prezenţa

indicatorilor sensibili la evoluţia sistemului redox fericianură/ferocianură, în condiţiile arătate (p. 639 şi 646).

1 ml soluţie X^- (Cl^-, Br^-, CN^-, SCN^-) 10^{-1} *n* corespunde la 10,03 mg Hg.

8. Determinarea mercurului din compuşi organici [18]. Compusul organic se dezagregă pe cale oxidativă umedă. În acest scop, se poate folosi, de exemplu, HNO_3 conc. $HClO_4$ conc., amestec $H_2SO_4 + HNO_3$ sau $HNO_3 + KMnO_4$. Se foloseşte dezagregantul de la caz la caz, dar întotdeauna acesta trebuie ales astfel, încît mercurul să fie trecut într-o combinaţie oxigenată care să fie puternic disociată (azotat, sulfat, perclorat).

După îndepărtarea (pe baie de apă sau de nisip) a excesului de dezagregat, se reia cu apă acidulată cu acid azotic şi se adaugă un exces dintr-o soluţie titrată de Cl^-, Br^-, CN^- sau SCN^- care se titrează în prezenţa nitroprusiatului de sodiu sau a altui indicator, cu $Hg(NO_3)_2$.

Mercurul din alte combinaţii (minereuri etc.) se determină la fel. Se dezagregă substanţa cu un astfel de dezagregant, încît mercurul să treacă într-o combinaţie oxigenată puternic disociată. Se determină apoi mercurul aşa după cum s-a arătat mai înainte.

BIBLIOGRAFIA

1. M. S. Sherrill, Z. phys. Chem., *43*, 705 (1903).
2. J. Liebig, Liebigs Ann. Chem., *185*, 281, 307 (1953).
3. F. Mohr, Titrimethoden, 5 Aufl. Bd. 2, 1859, p. 65.
4. E. Votocek, Chem. Ztg., *42*, 257, 271, 317 (1918).
5. L. Erdey şi E. Bányai, Acta Chim. Acad. Sci. Hzng., *3*, 437 (1953).
6. J. W. Dubsky şi J. Trtilek, Z. analyt. Chem., *93*, 345 (1933).
7. R. D. Gluhovskaya şi N. A. Ugolnikov, Izv. vîstih ucenik Zavedenii. Himia i Tehnologia *3*, 49 (1960).
8. B. D. Berezin şi L. G. Pogodina, Zavodskaya Lab., *26*, 137 (1960).
9. J. Roberts, Ind. Eng. Chem. Anal. Ed., *8*, 365 (1936).
10. F. E. Clarke, Analyt. Chem., *22*, 553, 1458 (1950).
11. Z. Gregorowicz şi F. Buhl, Z. analyt. Chem., *173*., 115 (1960).
12. J. Bognár şi O. Jellinek, Acta Chim. Acad. Sci. Hung., *17*, 17, 27 (1958).
13. E. Dannenberg, Analyt. Chim. Acta., *18*, 315 (1958).
14. R. Samonov, Zhur. analit. Khim., *11*, 329 (1956).
15. Z. Gregorowicz, F. Buhl şi B. Piwovarska, Z. analyt. Chem., *188*, 2 (1962).
16. J. Bognár şi S. Sárosi, Acta Chim. Acad. Sci. Hung., *171*, 205 (1959).
17. A. L. J. Rao şi B. K. Puri, Z. analyt. Chem., *235*, 176 (1968).
18. E. Votocek şi L. Kasparek, Bull. Soc. Chim. France, *33*, 110 (1923).

Scanned with OKEN Scanner

ANEXE

A. DETERMINAREA INTERVALULUI DE VIRAJ AL INDICATORILOR

În mod cu totul general, schimbarea de culoare a unui indicator în soluţie corespunde următoarei transformări (făcînd abstracţie de coeficienţi):

$$I + M \rightleftharpoons IM \qquad (1)$$

I este particula indicatorului, ion sau moleculă, căreia îi corespunde o anumită culoare; M este un ion pozitiv sau negativ (H^+, respectiv OH^- în cazul indicatorilor de pH, ion metalic în cazul indicatorilor de precipitare, complexometrici etc.) sau un electron în cazul indicatorilor redox. Particulelor MI le corespunde o altă culoare decît particulelor I.

Se poate admite deci că toţi indicatorii se pot împărţi în două mari clase:

a) indicatori reactivi ai ionilor (de pH, de precipitare, complexometrici) şi

b) indicatori redox.

Culoarea soluţiei depinde, evident, de raportul concentraţiilor celor două forme I şi MI, deci de raportul $\frac{[I]}{[MI]}$, sau cu alte cuvinte, culoarea soluţiei depinde de gradul de transformare α al procesului (1).

Rezultă că schimbarea de culoare a indicatorului nu are loc brusc; apare pentru un anumit grad de transformare, respectiv după un anumit consum de reactiv M, adică pentru un anumit α_1.

Schimbarea de culoare are loc în continuare o dată cu adaosul reactivului M şi ochiul sesizează pînă la un anumit α_2.

Se va putea deci exprima comportarea indicatorului în funcţie de concentraţia soluţiei în M.

Pentru indicatorii reactivi ai ionilor se va lucra cu exponentul de [M], adică $p\mathrm{M} = -\lg [\mathrm{M}]$, iar pentru indicatorii redox se va lucra cu potenţialul redox al soluţiei:

$$E = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[ox]}{[red]}. \qquad (2)$$

Intervalul de pM, respectiv de E care corespunde transformării indicatorului de la $\alpha = 10\%$, pînă la $\alpha = 90\%$, se numeşte interval de viraj.

Curba care arată dependenţa dintre α şi proprietatea soluţiei care interesează (pH, pM, E etc.) se numeşte curba caracteristică sau, simplu, caracteristica indicatorului. Intervalul de viraj va fi cuprins între $(p\mathrm{H})_{\alpha=10\%}$

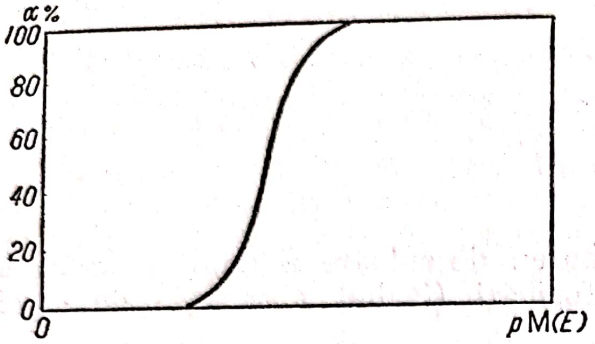


Fig. 79. Transformarea unui indicator (α) în funcție de $-\lg[M]$, respectiv în funcție de E.

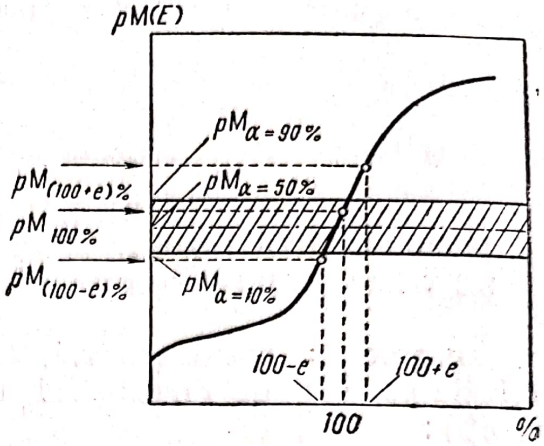


Fig. 80. Indicator bine ales. Intervalul de viraj este integral cuprins între $pM_{(100-e)\%}$ și $pM_{(100+e)\%}$ respectiv între $E_{(100-e)\%}$ și $E_{(100+e)\%}$.

și $(pH)_{\alpha=90\%}$, sau între $(pM)_{\alpha=10\%}$ și $(pM)_{\alpha=90\%}$, respectiv între $(E)_{\alpha=10\%}$ și $(E)_{\alpha=90\%}$ etc. (fig. 79).

Din figura 79 se observă totodată că derivata funcției $\alpha = f(pM)$, $\alpha = f(E)$, respectiv $d\alpha/dpM$, $(d\alpha/dE)$, are valoarea maximă la $\alpha = 50\%$. Alegerea indicatorului (senzorului) într-o titrare oarecare trebuie să fie legată de aceea atît de această proprietate a sa cît și de intervalul său de viraj. Titrarea va fi nu numai cu atît mai exactă dar și cu atît mai precisă cu cît $pH_{1/2}$ respectiv $E_{1/2}$, va fi mai aproape de $pM_{100\%}$, respectiv $E_{100\%}$. Cum în general ochiul sesizează schimbarea de culoare în interiorul intervalului de viraj, cunoașterea acestui interval prezintă în mod evident o importanță pentru chimistul analist.

În general, echilibrul (1) care corespunde comportării indicatorului în soluție este influențat de o serie de factori ca: temperatură, tăria ionică a soluției, constanta dielectrică a dizolvantului, concentrația indicatorului etc. Toți acești factori au o influență și asupra intervalului de viraj al indicatorului. Cum s-a amintit deci, intervalul de viraj depinde de condițiile de lucru.

În figura 80 se arată grafic importanța considerațiilor expuse în legătură cu alegerea indicatorului. Pentru a nu comite o eroare mai mare decît $\pm e\%$, indicatorul trebuie să-și schimbe culoarea între $(pM)_{(100-e)\%}$ și $(pM)_{(100+e)\%}$. Cu un cuvînt, pentru eroarea $\pm e\%$, intervalul de viraj ai indicatorului ales trebuie să se afle între aceste două valori de pM, respectiv de potențial redox. În general, indicatorul se alege astfel încît pM corespunzător pentru $\alpha = 50\%$ (se notează $pM_{1/2}$) să fie egal cu pM la punctul de echivalență sau cît mai aproape de $pM_{100\%}$. În acest caz, evident nu se comite o eroare sistemetică. Vor interveni numai erorile experimentale întîmplătoare concretizate prin ceea ce se numește precizia metodei (dispersia rezultatelor valorii în jurul mediei).

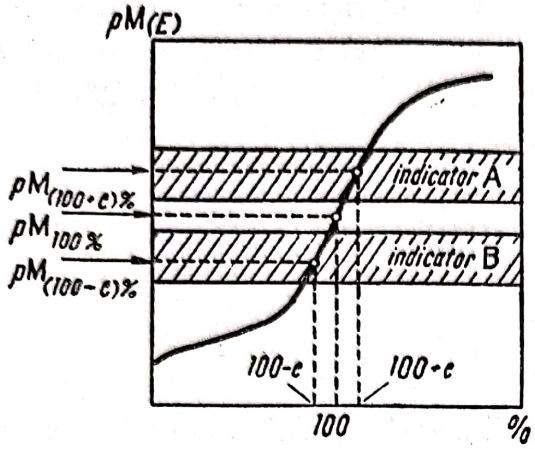


Fig. 81. Indicatori bine aleşi. Una din limitele intervalului de viraj al indicatorului se află în intervalul $pM_{(100-e)\,\%}$ — $pM_{(100+e)\,\%}$, respectiv $E_{(100-e)\,\%}$ — $E_{(100+e)\,\%}$.

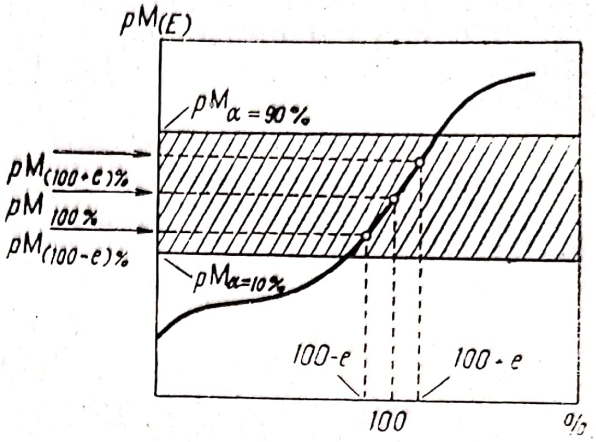


Fig. 82. Indicator greşit ales. Ambele limite ale intervalului de viraj sînt în afara intervalului $pM_{(100-e)\,\%}$ — $pM_{(100+e)\,\%}$, respectiv $E_{(100-e)\,\%}$ — $E_{(100+e)\,\%}$.

Indicatorul se mai poate alege şi astfel încît una dintre limitele intervalului său de viraj să fie cuprinsă între $pM_{(100-e)\,\%}$ şi $pM_{(100+e)\,\%}$ şi astfel încît aceste limite să fie cît mai aproape de $pM_{100\,\%}$ (fig. 81). Dacă intervalul de viraj al indicatorului este mai mare decît $[pM_{(100-e)\,\%} - pM_{(100+e)\,\%}]$, se comite o eroare mai mare decît e (fig 82) şi în acest caz trebuie să se folosească sau amestecuri de indicatori, sau soluţii de comparaţie, ori alte mijloace instrumentale şi în ultimă instanţă să se aleagă o altă metodă de analiză.

Pentru o serie de indicatori de pH şi redox, intervalul de viraj a fost determinat şi se găseşte în publicaţiile de specialitate. Pentru puţini indicatori de pH, intervalul de viraj a fost determinat în condiţii diferite de temperatură, forţă ionică a soluţiei, dizolvant etc. şi deci se poate afirma că numai pentru puţini indicatori, intervalul de viraj a fost determinat în condiţii de lucru concrete. Din acest motiv, determinarea acestui interval de viraj poate constitui o sarcină importantă a oricărui laborator de analize sau de cercetări. După fixarea cadrului problemei, în cele ce urmează se va prezenta metodica de lucru pentru determinarea intervalului de viraj al indicatorilor, respectiv despre stabilirea curbei caracteristice a indicatorilor.

a. Metoda spectrofotometrică

1. Indicatori bicolori. După această metodă se determină în lumină monocromatică coeficientul molar zecimal de extincţie al celor două forme colorate ale indicatorului ε_1 şi ε_2, precum şi al amestecului celor două

forme ε_a (coeficientul molar total de extincție). Coeficientul molar total de extincție ε_a va fi dat de suma coeficienților molari de extincție ai celor două forme ε_1 și ε_2, evident luînd în considerare proporția fiecăruia, α și respectiv $1 - \alpha$.

Se va putea deci scrie:

$$\varepsilon_a = \alpha\varepsilon_1 + (1 - \alpha)\,\varepsilon_2, \tag{3}$$

adică:

$$\alpha = \frac{\varepsilon_a - \varepsilon_2}{\varepsilon_1 - \varepsilon_2}.$$

Determinarea lui ε_1 *și* ε_2. Este necesar să se aducă indicatorul în forma 1 (culoarea 1) și în forma 2 (culoarea 2). În acest scop se prepară o soluție de indicator de o anumită concentrație. Se ia un anumit volum din această soluție și cu ajutorul reactivului M se aduce în forma I. De exemplu, un indicator de *p*H se aduce cu un mic exces de HCl (cîteva picături) la forma HI (culoarea 1).

Pentru a aduce indicatorul în forma I^- (culoarea 2), unui anumit volum din soluția indicatorului i se adaugă o soluție de NaOH.

Pentru alți indicatori reactivi ai ionilor (complexometrici, sau utilizați în titrimetria prin precipitare etc.) forma 1 va fi I iar forma 2 va fi MI. Se ia un volum din soluția de indicator de concentrație cunoscută căruia i se adaugă soluția reactivului M în mic exces. De exemplu, pentru negru eriocrom T forma 1 va fi indicatorul în soluția tampon de $NH_4Cl + NH_4OH$ la *p*H = 10 (albastră). Forma 2 față de Mg^{2+} (roșie) va fi MgI, ce se obține prin adaosul cîtorva picături dintr-o soluție de $MgCl_2$ la soluția ce conține indicatorul ca atare.

Pentru indicatorii redox, forma 1 va fi indicatorul ca atare (în comerț), în stare redusă sau oxidată. Forma 2 se obține prin adaosul în mic exces al unui oxidant, respectiv al unui reducător în soluția formei 1.

Oricum s-ar lucra, trebuie să se cunoască precis concentrația indicatorului.

Pentru determinarea coeficientului molar de extincție ε_1, respectiv ε_2, se pleacă de la relația fundamentală a spectroscopiei de absorbție:

$$J = J_0 \cdot 10^{-\varepsilon cd} \tag{4}$$

care se poate pune și sub forma:

$$\lg \frac{J_0}{J} = \varepsilon cd = E,$$

respectiv $\varepsilon = \frac{E}{c \cdot d}$ = coeficientul molar (zecimal) de extincție;

E = extincția (zecimală) sau densitatea optică care se calculează cu ajutorul formulei: $E = 2 - \lg T$, în care T este transparența soluției eprimată în %; $T = 100 - A$, în care A este gradul de absorbție al soluției expri-

mat în % ; c este concentraţia molară a indicatorului, iar d este grosimea stratului de soluţie (lungimea tubului sau cuvei) exprimat în cm.

Pentru determinarea gradului de absorbţie al soluţiei, A în %, sau a puterii de transmisie T exprimate de semenea în %, se poate folosi un fotocolorimetru obişnuit cu filtre.

Se recomandă ca filtrele folosite să aibă domeniul de transmisie cît mai îngust şi în regiunea din spectrul în care ambele forme ale indicatorului să aibă coeficientul molar de extincţie diferit, dar pe cît posibil mai mare.

Rezultatele vor fi suficient de precise, dacă filtrul are o bandă de transmisie de 50 nm.

Determinarea coeficientului molar total de extincţie ε_a. Pentru determinarea coeficientului molar total de extincţie ε_a la diferite grade de transformare a formei 1 în forma 2, se prepară o soluţie de indicator din forma 1, care se împarte în mai multe porţiuni (10—15) de acelaşi volum. Fiecare porţiuni i se adaugă din soluţia reactivului M sau din soluţia de oxidant ori reducător (pentru indicatorii redox).

Este necesar să se cunoască concentraţia totală a indicatorului şi a reactivului M în fiecare porţiune pentru a putea face reprezentarea grafică a curbei caracteristice $\alpha - p\mathrm{M}$.

În cazul indicatorilor redox, curba caracteristică va fi construită în funcţie de potenţial, deci se va reprezenta curba $\alpha - E$. În acest caz, va trebui deci să se determine potenţialul soluţiei (cu un montaj potrivit) după adaosul oxidantului, respectiv reducătorul în cele 10—15 porţiuni de soluţie de indicator (de acelaşi volum), în aceleaşi condiţii ca şi la titrarea în care se va folosi indicatorul respectiv. De exemplu, dacă trebuie să se determine intervalul de viraj al unui indicator folosit la titrarea Fe^{2+} cu $Cr_2O_7^{2-}$, atunci indicatorul se adaugă în soluţia de sare feroasă. Se adaugă acum în prima porţiune din soluţia indicatorului soluţie de bicromat într-o cantitate aproape de cea calculată. În a doua porţiune de soluţie de indicator se va adăuga un volum din soluţia de bicromat puţin mai mare şi tot aşa în continuare în celelalte porţiuni. Se obţine astfel o serie de 10—15 soluţii de indicator cu gradul de transformare de la 0 la 1.

Aproape de potenţialul de schimbare a culorii, adaosul din soluţia de oxidant ($Cr_2O_7^{2-}$, Ce^{4+} etc.) sau de reducător se face cu o soluţie cu mult mai diluată ($10^{-2}\ n$, $5 \cdot 10^{-3}\ n$) decît aceea folosită mai îndainte.

În cazul indicatorilor redox, este foarte important ca în soluţii să fie prezent, pe lîngă sistemul redox al reactivului cu care se titrează, şi sistemul redox al formei care se titrează, deoarece comportarea indicatorului poate fi influenţată şi de acest din urmă sistem. Este de exemplu, cazul difenilaminei la titrarea Fe^{3+} cu $Cr_2O_7^{2-}$ (p. 365).

În cazul indicatorilor de pH, soluţiile de indicator cu diferite grade de transformare se vor obţine numai cu ajutorul soluţiilor tampon. În acest scop, pentru indicatorii de pH se porneşte de la 10—15 soluţii tampon (de acelaşi volum) cu valori crescătoare sau descrescătoare de pH, în care se adaugă acelaşi volum din soluţia indicatorului (apoasă, alcoolică etc.).

Scanned with OKEN Scanner

În seria de 10—15 soluţii cu indicator, ultimelor două porţiuni li se adaugă atîta reactiv M, respectiv oxidant sau reducător, încît transformarea indicatorului să fie completă (extincţia nu mai variază).

2, **Indicatori unicolori.** Pentru indicatorii unicolori şi numai în cazul cînd se vor utiliza în soluţie pe deplin incoloră, $\varepsilon_1 = 0$, respectiv $\varepsilon_2 = 0$ (evident pentru domeniul vizibil). În acest caz, pentru $\varepsilon_1 = 0$,

$$\varepsilon_a = \alpha \cdot \varepsilon_2 \text{ şi } \alpha = \frac{\varepsilon_a}{\varepsilon_2} = \frac{\frac{E_a}{c_a \cdot d_a}}{\frac{E_2}{c_2 \cdot d_2}}. \qquad (5)$$

Dacă se lucrează cu aceleaşi concentraţii molare şi cu aceleaşi cuve, se obţine:

$$\alpha = \frac{E_a}{E_2}. \qquad (5')$$

Dacă $\varepsilon_2 = 0$, $\varepsilon_\alpha = \alpha \cdot \varepsilon_1$ şi

$$\alpha = \frac{\varepsilon_a}{\varepsilon_2} \qquad (6)$$

respectiv:

$$\alpha = \frac{E_a}{E_1}. \qquad (6')$$

Pentru indicatorii unicolori va trebui să se prepare evident numai forma 1, respectiv numai forma 2 prin adaosul de reactiv M, sau de oxidant ori de reducător.

b. Metoda colorimetrică

Se poate folosi numai pentru indicatorii unicolori. Principiul metodei se bazează pe determinarea gradului de absorbţie a luminii al unei serii de soluţii de indicatori cu diferite grade de transformare, cu ajutorul unui colorimetru obişnuit, sau al unui fotocolorimetru, luînd ca etalon o soluţie cu gradul de transformare 1.

În acest scop, se prepară o soluţie de indicator în forma colorată, de concentraţie cunoscută c. Se prepară apoi o serie de 10—15 soluţii de indicator cu diferite grade de transformare în condiţiile arătate anterior (adaos de reactiv M, de oxidant sau de reducător, sau soluţii tampon pentru indicatorii de pH). Se compară apoi la colorimetru sau la fotocolorimetru.

Se notează cu d grosimea stratului de soluţie de indicator cu gradul de transformare 1, care are aceeaşi absorbţie cu un strat de grosime d' din soluţia de indicator cu gradul de transformare α şi în care există M în concentraţie cunoscută. În acest din urmă caz, se va putea scrie:

$$cd = \alpha cd', \text{ respectiv } \alpha = \frac{d}{d'}.$$

Se compară toate cele 10—15 soluţii de indicator cu soluţia cu $\alpha = 1$ şi se va putea trasa curba caracteristică corespunzătoare; în fiecare soluţie se cunoaşte [M], respectiv E (potenţialul).

La determinarea intervalului de viraj al indicatorilor redox unicolori prin metoda colorimetrică, în afară de măsurarea optică propriu-zisă, se va ţine seamă de toate consideraţiile expuse la metoda spectrofotometrică pentru indicatorii redox bicolori.

Indicatorii unicolori se pot folosi cu mult succes chiar fără a lua în considerare intervalul lor de viraj. În scopuri titrimetrice, pentru aceşti indicatori este important să se cunoască valoarea pM ($M = H^+$, Ca^{2+}, Mg^{2+} etc., E) la care apare sau dispare culoarea (ochiul sesizează mai uşor apariţia decît dispariţia culorii). Valoarea pM sau E de apariţie sau de dispariţie a culorii indicatorului se poate stabili şi vizual, în aceleaşi condiţii ca şi pe cale instrumentală.

Observaţii importante

1. Pentru ca rezultatele obţinute la determinarea intervalului de viraj al indicatorilor să poată fi riguros folosite în practica analitică, este necesar ca aceste determinări să aibă loc în aceleaşi condiţii ca şi în cazul folosirii indicatorului. Este deci necesar să se lucreze cu aceeaşi concentraţie de indicator, în prezenţa aceloraşi substanţe în soluţie, aceeaşi temperatură, alcool, coloizi etc.

2. O dată cu determinarea intervalului de viraj pe cale spectrofotometrică se face şi observarea cu ochiul a schimbării de culoare. Se notează apoi valorile de pM, respectiv de E, între care ochiul sesizează schimbarea culorii. Intervalul de viraj astfel determinat se ia în considerare la alegerea indicatorului în titrimetrie.

Determinarea pe cale vizuală a intervalului de viraj se repetă de 2—3 ori.

3. După efectuarea determinării intervalului de viraj prin oricare metodă, se deduce valoarea pM, respectiv E, pentru $\alpha = 50\%$. Această valoare se notează cu $p\mathrm{M}_{1/2}$ respectiv $E_{1/2}$, şi se ia în considerare, la alegerea indicatorului, astfel încît, să fie cît mai aproape de $p\mathrm{M}_{100\%}$ respectiv de $E_{100\%}$ (p. 650 şi p. 651).

Scanned with OKEN Scanner

B. Masele atomice ale elementelor (1972)

Elementul	Simbol	Numărul de ordine	Masa atomică
Actiniu	Ac	89	—
Aluminiu	Al	13	26,9815
Americiu	Am	95	—
Argint	Ag	47	107,868
Argon	Ar	18	39,948
Arsen	As	33	74,9216
Astatiniu	At	85	—
Aur	Au	79	196,967
Azot (Nitrogen)	N	7	14,0067
Bariu	Ba	56	137,34
Beriliu	Be	4	9,0122
Berkeliu	Bk	97	—
Bismut	Bi	83	208,980
Bor	B	5	10,811
Brom	Br	35	79,904
Cadmiu	Cd	48	112,40
Calciu	Ca	20	40,08
Californiu	Cf	98	—
Carbon	C	6	12,01115
Ceriu	Ce	58	140,12
Cesiu	Cs	55	132,905
Clor	Cl	17	35,453
Cobalt	Co	27	58,9332
Cripton	Kr	36	83,80
Crom	Cr	24	51,996
Cupru	Cu	29	63,546
Curiu	Cm	96	—
Disprosiu	Dy	66	162,50
Einsteiniu	Es	99	—
Erbiu	Er	68	167,26
Europiu	Eu	63	151,96
Fermiu	Fm	100	—
Fier	Fe	26	55,847
Fluor	F	9	18,9984
Fosfor	P	15	30,9738
Franciu	Fr	87	—
Gadoliniu	Gd	64	157,25
Galiu	Ga	31	69,72
Germaniu	Ge	32	72,59
Hafniu	Hf	72	178,49
Heliu	He	2	4,0026
Hidrogen	H	1	1,00797
Holmiu	Ho	67	164,930
Indiu	In	49	114,82
Iod	I	53	126,9044
Iridiu	Ir	77	192,2
Lantan	La	57	138,91
Litiu	Li	3	6,939
Luteţiu (Casiopiu)	Lu	71	174,97
Magneziu	Mg	12	24,305
Mangan	Mn	25	54,9381

Scanned with OKEN Scanner

(continuare)

Acidul		Formula	Constanta de disociaţie
Osmic		H_2OsO_5	$8 \cdot 10^{-13}$
Pirofosforic	K_1	$H_4P_2O_7$	$1,4 \cdot 10^{-1}$
Pirofosforic	K_2		$1,1 \cdot 10^{-2}$
Pirofosforic	K_3		$2,1 \cdot 10^{-7}$
Pirofosforic	K_4		$4,06 \cdot 10^{-10}$
Selenios	K_1	H_2SeO_3	$3 \cdot 10^{-3}$
Selenios	K_2		$5 \cdot 10^{-8}$
Selenic	K_2	H_2SeO_4	10^{-2}
Silicic	K_1	H_2SiO_3	10^{-10}
Silicic	K_2		10^{-12}
Sulfuric	K_2	H_2SO_4	$1,2 \cdot 10^{-2}$
Sulfuros	K_1	H_2SO_3	$1,72 \cdot 10^{-2}$
Sulfuros	K_2		$6,24 \cdot 10^{-8}$
Sulfhidric	K_1	H_2S	$3,31 \cdot 10^{-7}$
Sulfhidric	K_2		$2 \cdot 10^{-15}$
Stibios	K_1	H_3SbO_3	10^{-11}
Stibic	K_1	H_3SbO_4	$4 \cdot 10^{-5}$
Tiocianic		HSCN	10^{-4}
Teluros	K_1		$3 \cdot 10^{-3}$
Teluros	K_2	H_2TeO_3	$2 \cdot 10^{-8}$

b. Baze anorganice

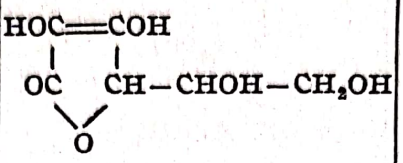
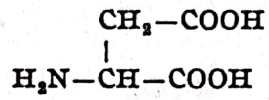
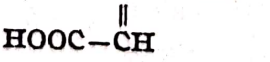
Baza		Formula	Constanta de disociaţie
Amoniacul		NH_3	$1,79 \cdot 10^{-5}$
Hidroxidul de bariu	K_2	$Ba(OH)_2$	$2,3 \cdot 10^{-1}$
Hidroxidul de calciu	K_2	$Ca(OH)_2$	$3 \cdot 10^{-2}$
Hidroxidul de argint		AgOH	$1,1 \cdot 10^{-4}$
Hidroxidul arsenios		$As(OH)_3$	10^{-14}
Hidroxilamina		NH_2OH	$1,07 \cdot 10^{-8}$
Hidrazina		NH_2-NH_2	$1,55 \cdot 10^{-6}$
Hidroxidul de plumb	K_1	$Pb(OH)_2$	$9,6 \cdot 10^{-4}$
Hidroxidul de plumb	K_2		$3,0 \cdot 10^{-8}$

$Na_2S_2O_3$

$Na_2S_4O_6$

Scanned with OKEN Scanner

c. Acizi organici

Acidul		Formula	Constanta de disociație
Acetic		CH_3COOH	$1{,}75 \cdot 10^{-5}$
Adipic	K_1	$(CH_2)_4(COOH)_2$	$3{,}70 \cdot 10^{-5}$
Adipic	K_2		$3{,}86 \cdot 10^{-6}$
Ascorbic	K_1		$7{,}94 \cdot 10^{-5}$
Ascorbic	K_2		$1{,}62 \cdot 10^{-12}$
d-Asparagic			$1{,}35 \cdot 10^{-4}$
Acetilacetic		CH_3-COCH_2-COOH	$2{,}62 \cdot 10^{-4}$
Acrilic		$CH_2=CH-COOH$	$5{,}6 \cdot 10^{-5}$
Benzilic		$(C_6H_5)_2COH-COOH$	$9{,}2 \cdot 10^{-4}$
Benzoic		C_6H_5-COOH	$6{,}3 \cdot 10^{-5}$
Bromacetic		$BrCH_2-COOH$	$2{,}05 \cdot 10^{-3}$
n-Butiric		$CH_3-(CH_2)_2-COOH$	$1{,}48 \cdot 10^{-5}$
Cloracetic		$ClCH_2-COOH$	$1{,}55 \cdot 10^{-3}$
Cianacetic		$CNCH_2-COOH$	$3{,}56 \cdot 10^{-3}$
o-Clorbenzoic			$1{,}20 \cdot 10^{-3}$
m-Clorbenzoic		ClC_6H_4-COOH	$1{,}51 \cdot 10^{-4}$
p-Clorbenzoic			$1{,}04 \cdot 10^{-4}$
Citric	K_1	$C_3H_4(OH)(COOH)_3$	$8{,}7 \cdot 10^{-4}$
Citric	K_2		$1{,}8 \cdot 10^{-5}$
Citric	K_3		$4{,}0 \cdot 10^{-6}$
Dicloracetic		$Cl_2CH-COOH$	$5 \cdot 10^{-2}$
Fumaric (trans)	K_1		10^{-3}
Fumaric (trans)	K_2		$4{,}8 \cdot 10^{-5}$
Fenolul		C_6H_5-OH	$1{,}28 \cdot 10^{-10}$
Fenilacetic		$C_6H_5-CH_2-COOH$	$5{,}2 \cdot 10^{-5}$
o-Ftalic	K_1	$C_6H_4(COOH)_2$	$1{,}3 \cdot 10^{-3}$
o-Ftalic	K_2		$3{,}9 \cdot 10^{-6}$
Formic		$HCOOH$	$1{,}77 \cdot 10^{-4}$

Scanned with OKEN Scanner

(continuare)

Acidul		Formula	Constanta de disociație
d-Gluconic		$CH_2OH(CHOH)_4-COOH$	$2{,}26 \cdot 10^{-4}$
Glicolic		$CH_2OH-COOH$	$1{,}54 \cdot 10^{-4}$
Glioxalic		$CHO-COOH$	$5 \cdot 10^{-4}$
Glutaric	K_1	$(CH_2)_3(COOH)_2$	$4{,}58 \cdot 10^{-5}$
Glutaric	K_2		$3{,}89 \cdot 10^{-6}$
Iodacetic		ICH_2-COOH	$7{,}5 \cdot 10^{-4}$
m-Iodbenzoic		IC_6H_4-COOH	$1{,}6 \cdot 10^{-4}$
Itaconic	K_1	$CH_2=C(COOH)CH_2-COOH$	$1{,}40 \cdot 10^{-4}$
Itaconic	K_2		$3{,}56 \cdot 10^{-6}$
Lactic		$CH_3-CHOH-COOH$	$1{,}4 \cdot 10^{-4}$
Malic	K_1	$HO-CH(CH_2-COOH)-COOH$	$3{,}86 \cdot 10^{-4}$
Malic	K_2		$1{,}29 \cdot 10^{-5}$
Malonic	K_1	$CH_2(COOH)_2$	$1{,}40 \cdot 10^{-3}$
Malonic	K_2		$2{,}03 \cdot 10^{-6}$
Maleic (cis)	K_1	$HOOC-CH=CH-COOH$	$1{,}5 \cdot 10^{-2}$
Maleic (cis)	K_2		$2{,}6 \cdot 10^{-7}$
Oxalic	K_1	$(COOH)_2$	$6{,}5 \cdot 10^{-2}$
Oxalic	K_2		$6{,}1 \cdot 10^{-5}$
Propionic		CH_3-CH_2-COOH	$1{,}4 \cdot 10^{-5}$
Picric		$C_6H_2(NO_2)_3OH$	$4{,}2 \cdot 10^{-1}$
Pimelic	K_1	$(CH_2)_5(COOH)_2$	$3{,}28 \cdot 10^{-5}$
Pimelic	K_2		$3{,}77 \cdot 10^{-6}$
Salicilic	K_1	$C_6H_4(OH)COOH$	$1{,}06 \cdot 10^{-3}$
Salicilic	K_2		$3{,}6 \cdot 10^{-14}$
Succinic	K_1	$(CH_2)_2(COOH)_2$	$6{,}3 \cdot 10^{-5}$
Succinic	K_2		$3{,}4 \cdot 10^{-6}$
Sulfanilic (1,4)		$H_2NC_6H_4SO_3H$	$6{,}5 \cdot 10^{-4}$
Tartric (*d*)	K_1	$(CHOH)_2(COOH)_2$	$1{,}04 \cdot 10^{-3}$
Tartric (*d*)	K_2		$4{,}55 \cdot 10^{-5}$
Tioglicolic		$HSCH_2-COOH$	$2{,}91 \cdot 10^{-4}$
Tricloracetic		$Cl_3C-COOH$	$2{,}0 \cdot 10^{-1}$
Valerianic		$CH_3(CH_2)_3-COOH$	$1{,}6 \cdot 10^{-5}$

Scanned with OKEN Scanner

d. Baze organice

Baza		Formula	Constanta de disociație
Aconitina		$C_{25}H_{39}O_9N(COCH_2)COC_6H_5$	$1,3 \cdot 10^{-6}$
Anilina		$C_5H_5-NH_2$	$3,82 \cdot 10^{-10}$
Apomorfina		$C_{17}H_{17}O_2N$	$1,0 \cdot 10^{-7}$
Benzidina	K_1	$H_2N-C_6H_4-C_6H_4-NH_2$	$9,3 \cdot 10^{-10}$
Benzidina	K_2		$5,6 \cdot 10^{-11}$
Benzilamina		$C_6H_5-CH_2-NH_2$	$2,35 \cdot 10^{-5}$
Brucina	K_1	$C_{23}H_{26}O_4N_2$	$9,2 \cdot 10^{-7}$
Brucina	K_2		$2,0 \cdot 10^{-12}$
Cafeina		$C_8H_{10}O_2N_4$	$4,9 \cdot 10^{-14}$
Chinina	K_1	$C_{20}H_{24}O_2N_2$	$1,0 \cdot 10^{-6}$
Chinina	K_2		$1,75 \cdot 10^{-10}$
Chinolina		C_9H_7N	$6,3 \cdot 10^{-10}$
Chinidina	K_1	$C_{20}H_{24}O_2N_2$	$3,5 \cdot 10^{-6}$
Chinidina	K_2		$1,0 \cdot 10^{-10}$
Codeina		$C_{17}H_{17}ON(OCH_3)OH$	$9,0 \cdot 10^{-7}$
Colchicina		$C_{22}H_{25}O_6N$	$4,5 \cdot 10^{-13}$
Coniina		$C_3H_7C_5H_{10}N$	$1,0 \cdot 10^{-3}$
Dietilamina		$(C_2H_5)_2NH$	$9,6 \cdot 10^{-4}$
Dietilanilina		$C_6H_5-N(C_2H_5)_2$	$3,65 \cdot 10^{-8}$
Dipropilamina		$(C_3H_7)_2NH$	$1,03 \cdot 10^{-3}$
Emetina	K_1	$C_{29}H_{40}O_4N_2$	$1,7 \cdot 10^{-6}$
Emetina	K_2		$2,3 \cdot 10^{-7}$
Etanolamina		$H_2N-CH_2-CH_2OH$	$2,77 \cdot 10^{-5}$
Etilamina		$C_2H_5NH_2$	$5,6 \cdot 10^{-4}$
Etilendiamina	K_1	$NH_2-(CH_2)_2-NH_2$	$2,88 \cdot 10^{-5}$
Etilendiamina	K_2		$8,71 \cdot 10^{-8}$
o-Fenetidina			$2,97 \cdot 10^{-10}$
m-Fenetidina		$C_2H_5OC_6H_4NH_2$	$1,49 \cdot 10^{-10}$
p-Fenetidina			$1,8 \cdot 10^{-9}$
Fenilhidrazina (la 40°C)		$C_6H_5NH-NH_2$	$1,6 \cdot 10^{-9}$

Scanned with OKEN Scanner

(continuare)

Baza		Formula	Constanta de disociație
p-Fenilendiamina	K_1	$C_6H_4(NH_2)_2$	$1,1 \cdot 10^{-8}$
p-Fenilendiamina	K_2		$3,5 \cdot 10^{-12}$
Morfina		$C_{17}H_{19}O_3N$	$7,4 \cdot 10^{-7}$
Metilamina		CH_3-NH_2	$4,38 \cdot 10^{-4}$
Narcotina		$C_{22}H_{23}O_7N$	$1,5 \cdot 10^{-8}$
Narceina		$C_{23}H_{27}O_8N$	$2,0 \cdot 10^{-11}$
α-Naftilamina		$C_{10}H_7NH_2$	$8,36 \cdot 10^{-11}$
β-Naftilamina			$1,29 \cdot 10^{-10}$
Nicotina	K_1	$C_5H_4NC_4H_7NCH_3$	$7,0 \cdot 10^{-7}$
Nicotina	K_2		$1,4 \cdot 10^{-11}$
Novocaina		$NH_2C_6H_4COO(CH_2)_2N(C_2H_5)_2$	$7,0 \cdot 10^{-6}$
Pilocarpina	K_1	$C_{11}H_{16}O_2N_2$	$7,0 \cdot 10^{-8}$
Pilocarpina	K_2		$2,0 \cdot 10^{-13}$
Piperazina	K_1	$C_4H_{10}N_2$	$6,4 \cdot 10^{-5}$
Piperazina	K_2		$3,7 \cdot 10^{-9}$
Piperidina		$C_5H_{11}N$	$1,6 \cdot 10^{-3}$
Piperina		$C_{17}H_{19}O_3N$	$1,0 \cdot 10^{-14}$
Piridina		C_5H_5N	$1,4 \cdot 10^{-9}$
Propilamina		$C_3H_7NH_2$	$4,7 \cdot 10^{-4}$
Solanina		$C_{32}H_{51}O_{11}N$	$2,2 \cdot 10^{-7}$
Sparteina	K_1	$C_{15}H_{26}N$	$5,7 \cdot 10^{-3}$
Sparteina	K_2		$1,0 \cdot 10^{-6}$
Stricnina	K_1	$C_{21}H_{22}O_2N_2$	$1,0 \cdot 10^{-6}$
Stricnina	K_2		$2,0 \cdot 10^{-12}$
Semicarbazida		$NH_2-CO-NHNH_2$	$1,05 \cdot 10^{-9}$
Tebaina		$C_{19}H_{21}O_3N$	$9,0 \cdot 10^{-7}$
Tetrametilendiamina		$NH_2-(CH_2)_4-NH_2$	$5,1 \cdot 10^{-4}$
o-Toluidina			$2,47 \cdot 10^{-10}$
m-Toluidina		$CH_3-C_6H_4-NH_2$	$4,92 \cdot 10^{-10}$
p-Toluidina			$1,18 \cdot 10^{-9}$
Trimetilamina		$(CH_3)_3N$	$5,27 \cdot 10^{-5}$
Trietilamina		$(C_2H_5)_3N$	$5,65 \cdot 10^{-4}$

Scanned with OKEN Scanner

e. Amfoliți

Amfolitul		Formula	K_a acid	K_b bază
Alanina		$C_2H_4NH_2COOH$	$1{,}35 \cdot 10^{-10}$	$2{,}19 \cdot 10^{-12}$
Arginina	K_1	$H_2NC(=NH)NH(CH_2)_3-CH(NH_2)COOH$		$1{,}1 \cdot 10^{-5}$
Arginina	K_2		$3{,}32 \cdot 10^{-13}$	$1{,}05 \cdot 10^{-12}$
Asparagina		$HOOCCH(NH_2)CH_2CONH_2$	$1{,}41 \cdot 10^{-7}$	$1{,}41 \cdot 10^{-12}$
Acidul asparagic	K_1	$C_2H_3NH_2(COOH)_2$	$1{,}38 \cdot 10^{-4}$	$1{,}71 \cdot 10^{-13}$
Acidul asparagic	K_2		$1{,}51 \cdot 10^{-10}$	—
Codeina		$C_{17}H_{17}ON(OCH_3)OH$	$6{,}7 \cdot 10^{-9}$	$9{,}0 \cdot 10^{-7}$
Acidul cacodilic		$(CH_3)_2AsO\,OH$	$6{,}4 \cdot 10^{-7}$	$3{,}6 \cdot 10^{-13}$
Fenilalanina		$C_6H_5-CH_2-CH(NH_2)COOH$	$2{,}5 \cdot 10^{-9}$	$1{,}3 \cdot 10^{-13}$
Leucina		$(CH_3)_2CHCH_2-CH(NH_2)COOH$	$2{,}5 \cdot 10^{-10}$	$1{,}7 \cdot 10^{-12}$
Lizina	K_1	$NH_2(CH_2)_4CH(NH_2)COOH$	$2{,}95 \cdot 10^{-11}$	$8{,}9 \cdot 10^{-6}$
Lizina	K_2		—	$1{,}52 \cdot 10^{-12}$
o-Oxichinoleina		C_9H_6NOH	$3{,}1 \cdot 10^{-10}$	$6{,}2 \cdot 10^{-10}$
Tirozina		$HOC_6H_4CH_2CH(COOH)NH_2$	$3{,}98 \cdot 10^{-9}$	$3{,}17 \cdot 10^{-12}$

Potențialele normale redox ale unor sisteme

Sistemul redox	Potențialul normal E_0
$Ag^+ + e \rightleftharpoons Ag$	0,80 V
$As^{5+} + 2e \rightleftharpoons As^{3+}$	1,00 V ($pH = 0$)
$H_3AsO_4 + 2e + 2H^+ \rightleftharpoons HAsO_2 + 2H_2O$	0,58 V
$2\,BrO_3^- + 10e + 12H^+ = Br_2 + 6H_2O$	1,48 V ($pH = 0$)
$Cr_2O_7^{2-} + 6e + 14H^+ \rightleftharpoons 2Cr^{3+} + 7H_2O$	1,27 V(HNO_3 *n*) ; 1,07 V (H_2SO_4 *n*) 1,10 V (H_2SO_4 12 *n*) 0,99 V (HCl *n*)
$Cu^{2+} + e \rightleftharpoons Cu^+$	0,17 V
$Co^{3+} + e \rightleftharpoons Co^{2+}$	1,84 V
$Ce^{4+} + e \rightleftharpoons Ce^{3+}$	1,44 V (H_2SO_4 *n*) 1,28 V (HCl *n*) ; 1,61 V (HNO_3 *n*)

Scanned with OKEN Scanner

(continuare)

Sistemul redox	Potențialul normal
$Cl_2 + 2e \rightleftharpoons 2Cl^-$	1,36 V
$ClO_3^- + 6e + 6H^+ \rightleftharpoons Cl^- + 3H_2O$	1,45 V (calculat la $pH = 0$)
$CN^- - 2e \rightleftharpoons CN^+$	0,67 V ($pH = 0$) 0,02 V ($pH = 8$)
$C_2O_4^{2-} - 2e = 2CO_2$	−0,50 V (calculat)
$Fe^{3+} + e \rightleftharpoons Fe^{2+}$	0,78 V (H_2SO_4 n) 0,67 V (HCl n)
$Fe^{3+} + 2e \rightleftharpoons Fe$	−0,44 V
$[Fe(CN)_6]^{3-} + e \rightleftharpoons [Fe(CN)_6]^{4-}$	0,41 V ($pH = 4 - 14$)
$2Hg^{2+} + 2e \rightleftharpoons Hg_2^{2+}$	0,91 V
$Hg^{2+} + 2e \rightleftharpoons Hg$	0,35 V (HCl $10^{-1}n$)
$H_2O_2 + 2e + 2H^+ \rightleftharpoons 2H_2O$	1,77 V (calculat la $pH = 0$
$H_2O_2 - 2e \rightleftharpoons O_2 + 2H^+$	0,68 V ($pH = 0$)
$I_2 + 2e \rightleftharpoons 2I^-$	0,62 V
$I_3^- + 2e \rightleftharpoons 3I^-$	0,54 V
$2IO_3^- + 10e + 12H^+ \rightleftharpoons I_2 + 6H_2O$	1,19 V ($pH = 0$)
$IO_3^- + 4e + 6H^+ \rightleftharpoons I^+ + 3H_2O$	1,23 V
$IO_3^- + 6e + 6H^+ \rightleftharpoons I^- + 3H_2O$	1,09 V
$MoO_2^{2+} + e + 2H^+ \rightleftharpoons MoO^{3+} + H_2O$	0,48 V (HCl $2n$)
$MnO_4^- + 5e + 8H^+ \rightleftharpoons Mn^{2+} + 4H_2O$	1,50 V ($pH = 0$)
$MnO_4^- + 3e + 4H^+ \rightleftharpoons MnO_2 + 2H_2O$	1,67 V
$MnO_4^- + e \rightleftharpoons MnO_4^{2-}$	0,61 V (KOH n)
$MnO_2 + 2e + 4H^+ \rightleftharpoons Mn^{2+} + 2H_2O$	1,30 V
$MnO_4^{2-} + 2e + 2H_2O \rightleftharpoons MnO_2 + 4OH^-$	0,50 V (KOH n)
$N_2H_4 - 4e \rightleftharpoons N_2 + 4H^+$	0,45 V
$NO_3^- + 2e + 3H^+ \rightleftharpoons HNO_2 + H_2O$	0,93 V ($H_2SO_4 n$)
$S^{2-} - 2e = S$	0,14 V ($pH = 0$)
$2S_2O_3^{2-} - 2e \rightleftharpoons S_4O_6^{2-}$	0,22 V ($pH = 2 - 9$)
$SO_3^{2-} - 2e + H_2O \rightleftharpoons SO_4^{2-} + 2H^+$	0,33 V
$Sb^{5+} + 2e \rightleftharpoons Sb^{3+}$	0,80 V (HCl $3n$)
$Sb^{3+} + 3e \rightleftharpoons Sb$	0,10 V
$Sn^{4+} + 2e \rightleftharpoons Sn^{2+}$	0,15 V (HCl n) ; 0,40 V (H_2SO_4 9 n)
$H_2SeO_3 + 4e + 4H^+ \rightleftharpoons Se + 3H_2O$	0,65
$Ti^{4+} + e \rightleftharpoons Ti^{3+}$	0,03 V
$VO_2^+ + e + 2H^+ \rightleftharpoons VO^{2+} + H_2O$	1,30 V ($H_2SO_4 8n$)
$VO^{2+} + e + 2H^+ \rightleftharpoons V^{3+} + H_2O$	0,36 V (H_2SO_4 n)
$WO_2^{2+} + e + 2H^+ \rightleftharpoons WO^{3+} + H_2O$	0,27 V (HCl conc.)

Scanned with OKEN Scanner

E. Solubilitatea în apă a unor substanțe greu solubile, la temperatura obișnuită

Precipitatul	Produsul de solubilitate	Solubilitatea, mol/l
Halogenuri și pseudohalogenuri		
$AgCl$	$1,7 \cdot 10^{-10}$	$1,3 \cdot 10^{-5}$
$AgBr$	$3,3 \cdot 10^{-13}$	$5,8 \cdot 10^{-7}$
AgI	$8,5 \cdot 10^{-17}$	$9,1 \cdot 10^{-9}$
$AgCN$	$7,1 \cdot 10^{-16}$	$2,7 \cdot 10^{-8}$
$AgSCN$	$1,16 \cdot 10^{-12}$	$1,1 \cdot 10^{-6}$
$Ag[Ag(CN)_2]$	$4 \cdot 10^{-12}$	$2 \cdot 10^{-6}$
$Ag_4[Fe(CN)_6]$	$1,5 \cdot 10^{-41}$	$2,2 \cdot 10^{-9}$
$Ag_3[Fe(CN)_6]$	$9,8 \cdot 10^{-26}$	$2,5 \cdot 10^{-7}$
$Ag_2[Fe(CN)_5NO]$	$7,8 \cdot 10^{-18}$	$5,8 \cdot 10^{-5}$
Carbonați		
Ag_2CO_3	$8,2 \cdot 10^{-12}$	$1,3 \cdot 10^{-4}$
$BaCO_3$	$4,9 \cdot 10^{-9}$	$6,9 \cdot 10^{-5}$
$CaCO_3$	$4,8 \cdot 10^{-9}$	$6,9 \cdot 10^{-5}$
$MgCO_3$	$1 \cdot 10^{-5}$	$3,3 \cdot 10^{-3}$
$PbCO_3$	$1,5 \cdot 10^{-13}$	$3,9 \cdot 10^{-7}$
$SrCO_3$	$9,4 \cdot 10^{-10}$	$2,7 \cdot 10^{-5}$
$ZnCO_3$	$6 \cdot 10^{-1}$	$7,7 \cdot 10^{-6}$
Sulfuri		
Ag_2S	10^{-51}	$6,3 \cdot 10^{-18}$
As_2S_3	$4 \cdot 10^{-29}$	$8,1 \cdot 10^{-7}$
Bi_2S_3	$7,1 \cdot 10^{-61}$	$3,6 \cdot 10^{-13}$
CdS	$3,6 \cdot 10^{-29}$	$6 \cdot 10^{-15}$
$CoS(\alpha)$	$3,1 \cdot 10^{-23}$	$5,5 \cdot 10^{-12}$
CuS	$4 \cdot 10^{-38}$	$2 \cdot 10^{-19}$
FeS	$3,8 \cdot 10^{-20}$	$2 \cdot 10^{-10}$
HgS	$3 \cdot 10^{-53}$	$5,5 \cdot 10^{-27}$
MnS	$7 \cdot 10^{-16}$	$2,6 \cdot 10^{-8}$
$NiS(\alpha)$	$3 \cdot 10^{-21}$	$5,5 \cdot 10^{-11}$
PbS	$1,1 \cdot 10^{-29}$	$3,3 \cdot 10^{-15}$
Sb_2S_3	$2,9 \cdot 10^{-59}$	$7,7 \cdot 10^{-13}$
SnS	10^{-28}	10^{-14}
ZnS	$7,4 \cdot 10^{-27}$	$8,5 \cdot 10^{-14}$

Precipitatul	Produsul de solubilitate	Solubilitatea, mol/l
Fosfați		
Ag_3PO_4	$1,3 \cdot 10^{-20}$	$4,7 \cdot 10^{-6}$
$AlPO_4$	$5,8 \cdot 10^{-19}$	$7,6 \cdot 10^{-10}$
$BiPO_4$	$1,3 \cdot 10^{-23}$	$3,6 \cdot 10^{-12}$
$Ca_3(PO_4)_2$	$2 \cdot 10^{-29}$	$7,1 \cdot 10^{-7}$
$CrPO_4$	$2,4 \cdot 10^{-23}$	$4,9 \cdot 10^{-12}$
$FePO_4$	$1,3 \cdot 10^{-22}$	$1,1 \cdot 10^{-11}$
$MgNH_4PO_4$	$2,5 \cdot 10^{-13}$	$6,3 \cdot 10^{-5}$
$Pb_3(PO_4)_2$	$1,1 \cdot 10^{-33}$	$1, \cdot 10^{-7}$
$Zn_3(PO_4)_2$	$9,1 \cdot 10^{-33}$	$1,6 \cdot 10^{-7}$
Sulfați		
$BaSO_4$	$1,08 \cdot 10^{-10}$	$1 \cdot 10^{-5}$
$CaSO_4$	$6,1 \cdot 10^{-5}$	$7,8 \cdot 10^{-3}$
$PbSO_4$	$2,2 \cdot 10^{-8}$	$1,5 \cdot 10^{-4}$
$SrSO_4$	$2,8 \cdot 10^{-7}$	$5,3 \cdot 10^{-4}$
Cromați		
Ag_2CrO_4	$1,1 \cdot 10^{-12}$	$6,5 \cdot 10^{-5}$
$BaCrO_4$	$2,0 \cdot 10^{-10}$	$1,4 \cdot 10^{-5}$
$CaCrO_4$	$2,3 \cdot 10^{-2}$	$1,5 \cdot 10^{-1}$
$PbCrO_4$	$1,8 \cdot 10^{-14}$	$1,4 \cdot 10^{-7}$
$SrCrO_4$	$3,6 \cdot 10^{-5}$	$6 \cdot 10^{-3}$
Oxalați		
$Ag_2C_2O_4$	$1,1 \cdot 10^{-11}$	$1,4 \cdot 10^{-4}$
BaC_2O_4	$1,7 \cdot 10^{-7}$	$4,1 \cdot 10^{-4}$
CaC_2O_4	$2,3 \cdot 10^{-9}$	$4,8 \cdot 10^{-5}$
MgC_2O_4	$8,6 \cdot 10^{-5}$	$9,1 \cdot 10^{-3}$
SrC_2O_4	$5,6 \cdot 10^{-8}$	$2,3 \cdot 10^{-4}$
Hidroxizi		
$Ag_2O(Ag^+ + OH^-)$	$2 \cdot 10^{-8}$	$1,4 \cdot 10^{-4}$
$Al(OH)_3$	$1,9 \cdot 10^{-33}$	$2,9 \cdot 10^{-9}$
$Bi(OH)_3$	$4,3 \cdot 10^{-31}$	$1,1 \cdot 10^{-8}$

Scanned with OKEN Scanner

(continuare)

Precipitatul	Produsul de solubilitate	Solubilitatea, mol/l
$Ca(OH)_2$	$3{,}1 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-2}$
$Cd(OH)_2$	$1{,}2 \cdot 10^{-14}$	$1{,}5 \cdot 10^{-5}$
$Ce(OH)_4$	$1{,}6 \cdot 10^{-55}$	$3{,}43 \cdot 10^{-12}$
$Cr(OH)_3$	$6{,}7 \cdot 10^{-31}$	$1{,}3 \cdot 10^{-8}$
$Co(OH)_2$	$2 \cdot 10^{-16}$	$3{,}7 \cdot 10^{-6}$
$Cu(OH)_2$	$5{,}6 \cdot 10^{-20}$	$2{,}4 \cdot 10^{-7}$
$Fe(OH)_2$	$4{,}8 \cdot 10^{-16}$	$4{,}9 \cdot 10^{-6}$
$Fe(OH)_3$	$3{,}8 \cdot 10^{-38}$	$2 \cdot 10^{-10}$
$HgO(Hg^{2+} + 2OH^-)$	$1{,}4 \cdot 10^{-26}$	$1{,}5 \cdot 10^{-9}$
$Mg(OH)_2$	$5{,}5 \cdot 10^{-12}$	$1{,}1 \cdot 10^{-4}$
$Mn(OH)_2$	$7{,}1 \cdot 10^{-15}$	$1{,}9 \cdot 10^{-5}$
$Ni(OH)_2$	$1{,}6 \cdot 10^{-14}$	$1{,}6 \cdot 10^{-5}$
$Pb(OH)_2$	$2{,}8 \cdot 10^{-16}$	$4{,}2 \cdot 10^{-6}$
$Sb(OH)_3$	$4 \cdot 10^{-42}$	$2 \cdot 10^{-11}$
$Sn(OH)_2$	$5 \cdot 10^{-26}$	$2{,}3 \cdot 10^{-9}$
$Sn(OH)_4$	$1 \cdot 10^{-56}$	$2 \cdot 10^{-12}$
$Sr(OH)_2$	$3{,}2 \cdot 10^{-4}$	$4{,}4 \cdot 10^{-2}$
$Zn(OH)_2$	$4{,}5 \cdot 10^{-17}$	$2{,}2 \cdot 10^{-6}$
Sulfocianuri metalopiridinice		
$[CoPy_4](SCN)_2$	$2{,}8 \cdot 10^{-7}$	$4{,}12 \cdot 10^{-3}$
$[CuPy_2](SCN)_2$	$2{,}46 \cdot 10^{-9}$	$8{,}5 \cdot 10^{-4}$
$[NiPy_4](SCN)_2$	$4{,}34 \cdot 10^{-7}$	$4{,}77 \cdot 10^{-3}$
$[ZnPy_2](SCN)_2$	$1{,}56 \cdot 10^{-6}$	$1{,}16 \cdot 10^{-2}$
Diverse		
Ag_3AsO_3	$4{,}5 \cdot 10^{-19}$	$1{,}1 \cdot 10^{-5}$
Ag_3AsO_4	$1 \cdot 10^{-19}$	$7{,}7 \cdot 10^{-6}$
$AgIO_3$	$5 \cdot 10^{-8}$	$2{,}24 \cdot 10^{-4}$
$BaMnO_4$	$2{,}46 \cdot 10^{-10}$	$1{,}6 \cdot 10^{-5}$
$Pb(IO_3)_2$	$3{,}1 \cdot 10^{-13}$	$4{,}26 \cdot 10^{-5}$
$Zn_3K_2[Fe(CN)_6]_2$	$1{,}61 \cdot 10^{-30}$	$2{,}30 \cdot 10^{-5}$

F. Constantele de nestabilitate ale unor complecşi

$$K = \frac{[M][A]^n}{[MA_n]} = K_1 \cdot K_2 \cdot \ldots K_{n-1} \cdot K_n$$

Complexul	t °C	Tăria ionică	K	Observaţii
$[Ag(NH_3)_2]^+$	30	0,5—5,0	$9{,}31 \cdot 10^{-8}$	
$[Cd(NH_3)_4]^{2+}$	30	0,5—5,0	$7{,}56 \cdot 10^{-8}$	
$[Co(NH_3)_4]^{2+}$	30	0,5—5,0	$2{,}80 \cdot 10^{-6}$	
$[Co(NH_3)_6]^{3+}$	30	1,0—2,0	$3{,}1 \cdot 10^{-33}$	
$[Cu(NH_3)_4]^{2+}$	25	1	$2{,}51 \cdot 10^{-13}$	
$[Hg(NH_3)_4]^{2+}$	22	2,0	$5{,}3 \cdot 10^{-20}$	
$[Ni(NH_3)_6]^{2+}$	30	0,5—5,0	$1{,}86 \cdot 10^{-9}$	
$[Zn(NH_3)_4]^{2+}$	30	0,5—5,0	$3{,}46 \cdot 10^{-10}$	
$[Ag(CH_3—NH_2)_2]^+$	25	0,5	$2{,}09 \cdot 10^{-7}$	
$[Zn(CH_3—NH_2)_4]^{2+}$	19	0,1	$2{,}00 \cdot 10^{-8}$	
$[Cd(CH_3—NH_2)_4]^{2+}$	25	2,15	$2{,}82 \cdot 10^{-7}$	
$[Cu(CH_3—NH_2)_4]^{2+}$	15	—	$1{,}59 \cdot 10^{-8}$	
$[Hg(CH_3—NH_2)_2]^{2+}$	25	0,5	$1{,}26 \cdot 10^{-18}$	

Scanned with OKEN Scanner

(continuare)

Complexul	t °C	Tăria ionică	K	(Observații
$[CdPy_4]^{2+}$	25	0,1	$3,2 \cdot 10^{-3}$	Py = piridină
$[CuPy_2]^{2+}$	25	0,5	$4,16 \cdot 10^{-5}$	
$[FeDyp_3]^{2+}$	25	0,33	$2,6 \cdot 10^{-18}$	Dyp = α,α′-dipiridil
$[FePh_3]^{2+}$	25	0	$5,0 \cdot 10^{-22}$	Ph = *o*-fenantrolină
$[ZnPh_3]^{2+}$	25	0,1	$1 \cdot 10^{-17}$	
$[AgEn_2]^{+}$	16	—	$1,45 \cdot 10^{-8}$	En = etilendiamină
$[CdEn_2]^{2+}$	30	0,5	$8,15 \cdot 10^{-13}$	
$[CoEn_3]^{2+}$	30	1,0	$2,04 \cdot 10^{-49}$	
$[CuEn_2]^{2+}$	30	0,5	$2,52 \cdot 10^{-20}$	
$[FeEn_3]^{2+}$	30	1,2	$3,01 \cdot 10^{-10}$	
$[Cu(OH)_4]^{2-}$	20	diferită	$7,6 \cdot 10^{-17}$	
$[In(OH)_4]^{-}$	20	—	$2,5 \cdot 10^{-30}$	
$[Zn(OH)_4]^{2-}$	25	diferită	$3,6 \cdot 10^{-16}$	
$[AlF_6]^{3-}$	25	0,53	$1,44 \cdot 10^{-20}$	
CrF_3	25	0,5	$5,1 \cdot 10^{-11}$	
FeF_3	25	0,5	$8,7 \cdot 10^{-13}$	
$[InF_4]^{-}$	20	1,0	$2,0 \cdot 10^{-10}$	
$[ThF_3]^{+}$	25	0,5	$1,1 \cdot 10^{-16}$	
$[UO_2F_3]^{-}$	20	—	$3,4 \cdot 10^{-11}$	
$[ZrF_3]^{+}$	25	2,0	$1,2 \cdot 10^{-22}$	
$[AgCl_2]^{-}$	25	0,0	$1,76 \cdot 10^{-5}$	
$[AuCl_4]^{-}$	18	—	$5 \cdot 10^{-22}$	
$[BiCl_4]^{-}$	25	1,0—2,0	$1,7 \cdot 10^{-4}$	
$[CdCl_4]^{2-}$	18	1,0 — 1,6	$(9,3 \cdot 10^{-3})$	
$HgCl_2$	25	0,5	$9,8 \cdot 10^{-15}$	
$[HgCl_4]^{2-}$	25	—	$6,00 \cdot 10^{-17}$	
$[PbCl_3]^{-}$	25	0,0	$1,4 \cdot 10^{-2}$	
$[PdCl_4]^{2-}$	25	1,0—4,0	$6 \cdot 10^{-14}$	
$[PtCl_4]^{2-}$	—	—	10^{-16}	
$[TlCl_4]^{-}$	25	0,1 — 0,2	$4 \cdot 10^{-19}$	
$[BiBr_4]^{-}$	20	1,5—1,6	$1,5 \cdot 10^{-8}$	
$[CdBr_4]^{2-}$	25	3,0	$2 \cdot 10^{-4}$	
$HgBr_2$	25	0,5	$4,8 \cdot 10^{-18}$	
$[HgBr_4]^{2-}$	25	0,5	$1,0 \cdot 10^{-21}$	
$[PbBr_4]^{2-}$	25	0,0	$1,0 \cdot 10^{-2}$	
$[TlBr_4]^{-}$	—	0,1—0,2	$1,3 \cdot 10^{-24}$	
$[CdI_4]^{2-}$	25	0,0	$8 \cdot 10^{-7}$	
$[HgI_4]^{2-}$	25	diferită	$5,25 \cdot 10^{-31}$	
$[PdI_4]^{2-}$	25	0,0	$1,42 \cdot 10^{-4}$	
$[Ag(CN)_2]^{-}$	—	diferită	$8 \cdot 10^{-21}$	
$[Au(CN)_4]^{-}$	—	—	$5,0 \cdot 10^{-39}$	
$[Cd(CN)_4]^{2-}$	25	3,0	$1,41 \cdot 10^{-19}$	
$[Co(CN)_6]^{4-}$	—	$CoCl_2$ 5*m*	$8,13 \cdot 10^{-20}$	
$[Co(CN)_6]^{3-}$	22	diferită	10^{-64}	
$[Cu(CN)_4]^{3-}$	25	0	$5,0 \cdot 10^{-32}$	
$[Fe(CN_6)]^{4-}$	18	—	10^{-35}	
$[Fe(CN)_6]^{3-}$	18	—	10^{-42}	
$[Hg(CN)_4]^{2-}$	25	0,05—0,20	$4,0 \cdot 10^{-42}$	
$[Ni(CN)_4]^{2-}$	25	—	$1,00 \cdot 10^{-31}$	
$[Zn(CN)_4]^{2-}$	18	0,1—0,2	$1,3 \cdot 10^{-17}$	
$[Ag(SCN)_2]^{-}$	25	2,2	$2,7 \cdot 10^{-8}$	
$[Ag(SCN)_4]^{3-}$	25	2,2	$9,3 \cdot 10^{-11}$	

Scanned with OKEN Scanner

(continuare)

Complexul	t °C	Tăria ionică	K	Observații
$[Bi(SCN)_4]^-$	20—25	diferită	$3{,}93 \cdot 10^{-4}$	
$[Cd(SCN_4)]^{2-}$	30	0,2	$1{,}67 \cdot 10^{-2}$	
$[Co(SCN)_4]^{2-}$	25	—	$1{,}00 \cdot 11^{-3}$	
$[Cu(SCN)_3]^-$	18	4,2	$6{,}5 \cdot 10^{-6}$	
$FeSCN^{2+}$	25	0,0	$1{,}12 \cdot 10^{-6}$	
$Hg(SCN)_2$	25	0,35	$3{,}4 \cdot 10^{-18}$	
$[Hg(SCN)_4]^{2-}$	25	0,3	$5{,}9 \cdot 10^{-22}$	
$FeHPO_4^+$	30	0,665	$3{,}5 \cdot 10^{-10}$	
$[Th(H_2PO_4)_2]^{2+}$	25	2,0	$7{,}1 \quad 10^{-9}$	
$CuP_2O_7^{2-}$	25	0,1	$2{,}0 \cdot 10^{-7}$	
$[Cu(P_2O_7)_2]^{6-}$	25	0,1	$1{,}0 \cdot 10^{-9}$	
$MgP_2O_7^{2-}$	19	0,02	$2{,}0 \cdot 10^{-6}$	
$NiP_2O_7^{2-}$	25	0,1	$1{,}5 \cdot 10^{-6}$	
$[Ni(P_2O_7)_2]^{6-}$	25	0,1	$6{,}5 \cdot 10^{-8}$	
$[Zn(P_2O_7)_2]^{6-}$	25	—	$3{,}4 \cdot 10^{-7}$	
$CeP_2O_7^-$	25	0,5	$7{,}1 \cdot 10^{-18}$	
$AgSO_3^-$	25	2,0	$5{,}0 \cdot 10^{-6}$	
$CuSO_3^-$	20	1,0	$3{,}4 \cdot 10^{-8}$	
$[Hg(SO_3)_2]^{2-}$	18	3,0	$2{,}19 \cdot 10^{-22}$	
$FeSO_4^+$	18	0	$6{,}8 \cdot 10^{-5}$	
$[Ag(S_2O_3)_2]^{3-}$	20	—	$3{,}5 \cdot 10^{-14}$	
$[Cd(S_2O_3)_2]^{2-}$	25	0	$3{,}6 \cdot 10^{-7}$	
$CuSO_3^-$	25	2,0	$5{,}4 \cdot 10^{-11}$	
$[Cu(S_2O_3)_2]^{3-}$	25	2,0	$6{,}0 \cdot 10^{-13}$	
$FeS_2O_3^+$	6,1	0	$5{,}59 \cdot 10^{-4}$	
$[Hg(S_2O_3)_2]^{2-}$	25	0	$3{,}6 \cdot 10^{-30}$	
$[AlOx_3]^{3-}$	—	>0,01	$1{,}6 \cdot 10^{-17}$	$Ox = C_2O_4^{2-}$
$[CdOx_2]^{2-}$	25	0	$4{,}2 \cdot 10^{-6}$	
$[CeOx_3]^{3-}$	25	0	$5{,}0 \cdot 10^{-12}$	
$[CoOx_3]^{4-}$	25	0,1	$1{,}1 \cdot 10^{-8}$	
$[CuOx_2]^{2-}$	25	>0,1	$9{,}1 \cdot 10^{-9}$	
$[FeOx_3]^{4-}$	25	0,5	$6 \cdot 10^{-6}$	
$[FeOx_3]^{3-}$	—	—	$6{,}3 \cdot 10^{-21}$	
$[MgOx_2]^{2-}$	25	0,02	$4{,}2 \cdot 10^{-5}$	
$[MnOx_2]^{2-}$	25	>0,1	$1{,}6 \cdot 10^{-6}$	
$[MnOx_3]^{3-}$	25,2		$3{,}82 \cdot 10^{-20}$	
$[NiOx_2]^{2-}$	25	>0,1	$2{,}3 \cdot 10^{-8}$	
$[ZnOx_2]^{2-}$	25	>0,1	$2{,}5 \cdot 10^{-8}$	

Scanned with OKEN Scanner

INDEX ALFABETIC

Abatere normată 26
Acetilenă, determinare 630
Acetilacetonă 602
Acetonitril, produs ionic 83
Acetonă, determinare 410, 626
Acid acetic anhidru, produs ionic 83
— acetilsalicilic, determinare 398
— *m*-aminobenzoic, determinare 398
— boric, determinare 198, 216, 225
— carbonic, determinare 228
— chininic 139
— cianhidric, determinare 408
— 1,2-ciclohexandiamintetraacetic 552
— clorhidric, soluție, stabilirea titrului 241
— cromotropic 139
— Cu-ftalocianintetrasulfonic 382, 388
— cumaric 139
— 3,5 dibrom (1-(4-azo-4-difenilamin)-sulfonic 125
— dietileterdiamintetraacetic 553
— *o-m'*-difenilamincarbonic 322
— *o-*, *o*-difenilamincarbonic 322
— difenilaminsulfonic 322, 345, 364, 382, 388, 639
— difenilbenzidinsulfonic 322
— etilendiamintetraacetic 549
— etilendiamintetrametilfosfonic 554
— etilenglicol-bis (-aminoetil-eter)-N,N'-tetraacetic 553
— N-fenilantranilic 322, 364, 382, 388
— formic anhidru, produs ionic 83
— fosfomolibdovanadic 371
— fosforic, determinare 229
— iminodiacetic 547
— indigodisulfonic 322
— indigomonosulfonic 322, 343
— indigotetrasulfonic 322, 343
— indigotrisulfonic 322
— α-naftionic 139
— β-naftionic 139
— β-naftolsulfonic 474
— 1-naftol-2-sulfoindofenolic 322
— nitrilotriacetic 548
— *p*-nitrobenzoic, determinare 425
— 4-nitrobenzoic, determinare 627
Acid *p*-nitro-fenilosazondioxitartric 126
— *o*-clorbenzoic, substanță etalon 177
— oxalic, substanță etalon 175, 346
— — soluție 428
— — determinare 230, 351, 394
— pircric 125
— picric, determinare 425
— rozolic 125
— salicilic 588
— salicilic, determinare 363, 398
— silicic (silicea), determinare 245
— sulfosalicilic 570
— sulfuros, determinare 229, 406
— sulfuros și sulfuric (amestec), determinare 230
— tioglicolic 602
— trihitrobenzoic 126
Acidimetrie 241
Acizi 84, 86
— aminopolicarboxilici 547
— tari în soluțiile sărurilor metalelor grele (aciditatea liberă), determinare, 186, 419
— Lewis 86
— Usanovici 86
— tari, determinare cu baze tari 183
— determinare iodometrică 418,
— organici, determinare prin oxidare cu XeO_3 417
Acridina 139
Acrilonitril, determinare 626
Activitate 65
Albastru L-astral G 639
Albastru azur S 639
Albastru de bromfenol 125, 132, 134, 135, 475, 638
Albastru de bromcrezol 125
Albastru de bromtimol 125, 132, 184
— de metilen 322, 343, 388
— de naftol 327
— de timol 125, 134, 135
— de toluilen 343
— de xilen VS 345
— de xilenol 327, 369
— Nill 322
Albastru-variamin B 402, 467, 575, 639
Alcalimetrie 175

Scanned with OKEN Scanner

c. Constantele de disociaţie ale unor electroliţi la temperatura obişnuită

a. Acizi anorganici

Acidul		Formula	Constanta de disociaţie
Azotos		HNO_2	$4 \cdot 10^{-4}$
Azothidric		HN_3	$2{,}14 \cdot 10^{-5}$
Arsenic	K_1	H_3AsO_4	$5{,}62 \cdot 10^{-3}$
Arsenic	K_2		$1{,}70 \cdot 10^{-7}$
Arsenic	K_3		$2{,}95 \cdot 10^{-12}$
Arsenios	K_1	H_3AsO_3	$5{,}8 \cdot 10^{-10}$
Arsenios	K_2		$3 \cdot 10^{-14}$
Boric	K_1	H_3BO_3	$5{,}8 \cdot 10^{-10}$
Boric	K_2		$1{,}8 \cdot 10^{-13}$
Boric	K_3		$1{,}6 \cdot 10^{-14}$
Carbonic	K_1	H_2CO_3	$3{,}72 \cdot 10^{-7}$
Carbonic	K_2		$5{,}73 \cdot 10^{-11}$
Cianhidric		HCN	$7{,}2 \cdot 10^{-10}$
Cloros		$HClO_2$	10^{-2}
Cromic	K_1	H_2CrO_4	$1{,}8 \cdot 10^{-1}$
Cromic	K_2		$3{,}2 \cdot 10^{-7}$
Cianic		HCON	$1{,}2 \cdot 10^{-4}$
Fluorhidric		HF	$7{,}2 \cdot 10^{-4}$
Fosforic	K_1	H_3PO_4	$7{,}52 \cdot 10^{-3}$
Fosforic	K_2		$6{,}23 \cdot 10^{-8}$
Fosforic	K_3		$1{,}3 \cdot 10^{-12}$
Fosforos	K_1	H_3PO_3	$1{,}6 \cdot 10^{-2}$
Fosforos	K_2		$7 \cdot 10^{-7}$
Hipocloros		HClO	$3{,}16 \cdot 10^{-8}$
Hipobromos		HBrO	$2 \cdot 10^{-9}$
Hipoiodos		HIO	$2 \cdot 10^{-11}$
Hiposulfuros		$H_2S_2O_4$	$4 \cdot 10^{-3}$
Hipofosforos		H_3PO_2	10^{-2}
Iodic		HIO_3	$1{,}67 \cdot 10^{-1}$

Scanned with OKEN Scanner

(continuare)

Elementul	Simbol	Numărul de ordine	Masa atomică
Mendeleviu	Md	101	—
Mercur (Hidrargir)	Hg	80	200,59
Molibden	Mo	42	95,94
Neodim	Nd	60	144,24
Neon	Ne	10	20,179
Neptuniu	Np	93	—
Nichel	Ni	28	58,71
Niobiu	Nb	41	92,906
Nobeliu	No	102	—
Osmiu	Os	76	190,2
Oxigen	O	8	15,9994
Paladiu	Pd	46	106,4
Platină	Pt	78	195,09
Plumb	Pb	82	207,19
Plutoniu	Pu	94	—
Poloniu	Po	84	—
Potasiu (Kaliu)	K	19	39,102
Praseodim	Pr	59	140,907
Prometiu	Pm	61	—
Protactiniu	Pa	91	—
Radiu	Ra	88	—
Radon	Rn	86	—
Reniu	Re	75	186,2
Rhodiu	Rh	45	102,905
Rubidiu	Rb	37	85,47
Ruteniu	Ru	44	101,07
Samariu	Sm	62	150,35
Scandiu	Sc	21	44,956
Seleniu	Se	34	78,96
Siliţiu	Si	14	28,084
Sodiu (Natriu)	Na	11	22,9898
Staniu	Sn	50	118,69
Stibiu (Antimoniu)	Sb	51	121,75
Stronţiu	Sr	38	87,62
Sulf	S	16	32,064
Taliu	Tl	81	204,37
Tantal	Ta	73	180,948
Techneţiu	Tc	43	—
Telur	Te	52	127,60
Terbiu	Tb	65	158,924
Thoriu	Th	90	232,038
Titan	Ti	22	47,90
Tuliu	Tu	69	168,934
Uraniu	U	92	238,03
Vanadiu	V	23	50,942
Wolfram	W	74	183,85
Xenon	Xe	54	131,30
Yterbiu	Yb	70	173,04
Ytriu	Y	39	88,905
Zinc	Zn	30	65,37
Zirconiu	Zr	40	91,22

Scanned with OKEN Scanner

Calculul concentratice ionilor de acizi şi baze polivalente 96
— — — — — — — — de amfoliţi 96
— — — — — — — de săruri 97
— — — — — — — — tampon 115
Calculul indicatorului la titrarea acizilor slabi cu baze tari 195
— — — — amestecului de acizi slabi în concentraţii egale 214
— — — — — — — — — în concentraţii neegale 223
Calomel, determinare 381
Caracteristica indicatorului 123, 649
Carbonat de sodiu, substanţă etalon 242
— — —, soluţie 524
Carbonaţi alcalini, determinare 271, 525
Carbonat şi bicarbonat alcalin (amestec), determinare 525
— şi hidroxid alcalin (amestec) determinare 272
Cationi, determinare indirectă cu iodat 382
— — — cu permanganat 355
Cationi organici, determinare 628
Cerică, soluţie, stabilirea titrului 388
Cerimetrie 387
Ceriu, determinare 434, 435, 597
Chelaplex III 550
Chelaton 550
Chelatometrie 544
Chinină 139
— , determinare 262
— clorhidrat, determinare 629
Chinone, determinare 426
Cianuri, determinare 362, 408, 491, 498, 500, 535, 539, 540, 644
Cisteină 603
Clatrat (iod + amidon) 323, 401
Cloramfenicol, determinare 627
Cloraţi, determinare 357
p-Clorfenol, determinare 398
Clorura de trifenilmetilfosfoniu 345, 576, 599
Clorura monoesterului metil (etilic) al acidului oxalic, determinare 625
Clorura de potasiu, substanţă etalon 483
— de sodiu, substanţă etalon 483
— de sodiu, soluţie 642
Cloruri, determinare 484, 487, 491, 494, 500, 509, 510, 623, 643
— determinare în amestec cu ioduri 496
Cobalt, determinare 365, 587, 595, 646, 647
— (nichel) şi cupru (amestec), determinare 615
— şi nichel (amestec), determinare 616
— (nichel) şi zinc (amestec), determinare 614
Coeficient de activitate 65, 68
— — — mijlociu 72
Coeficient α_H 555
— β_A 559
—, clorhidrat, determinare 629
Cofeină, determinare 626
Coloranţi chinoidici, determinare 426
Compararea dispersiilor a două metode 32
— rezultatelor (mediilor) obţinute după aceeaşi metodă 33
— — — după doua metode 35
Complexare selectivă 602
Complexometrie 529
Complexonaţi 547
Complecşi chelaţi 545
Complexon III, soluţie, stabilirea titrului 581
Complexonat de bariu. soluţie 584
— de cupru, preparare 591
— de magneziu, preparare 591
— mercuric, preparare 600
— de zinc ,preparare 591
Complexoni 547
—, forma betainică 548
Compus de incluziune (iod + amidon) 323, 401
Concordanţa determinărilor 26
Constanta aparentă de formare a complexonaţilor 555, 558, 560
— de disociere a unor electroliţi 658
Constantele de disociere ale unor amfoliţi 664
Constanta de echilibru în reacţiile redox, calcul 297
— de hidroliză 98, 102, 106
— de nestabilitate a unor complecşi 667
— de stabilitate a unor complexonaţi cu complexonul I 549
— — — — — — — cu complexon III 551
— — — — — — — cu alţi complexoni 553
— termodinamică de echilibru 74
m-Crezol, determinare 398
o-Crezolsulfotaleină 131
Criteriul *F* 32
— *t* 31, 36
— *Q* 37
Combinaţii organice nesaturate, determinare 626
Corecţia de cîntărire exactă în aer 52
Crisoidina 369
Cristal-violet 402
Crom, determinare 352, 359, 375, 592, 596
Crom şi fier (amestec), determinare 617
—, aluminiu şi fier (amestec), determinare 618
Cromaţi, determinare 412, 434, 436
Cromazurol 572

Alcool alilic, determinare 626
— etilic, determinare 368
— —, produs ionic 81
— metilic, determinare 362
— —, produs ionic 83
Aldehida benzoică, determinare 628
Aldehida formică, determinare 259, 362, 410, 628
Aldehide, determinare complexometrică 628
Alegerea indicatorului în titrimetrie 650
— — — — prin neutralizare 145
— — — — cu complexoni 577
— — — — redox 328
Alizarina S 465
Alizarinsulfonat de sodiu 125, 475
Aluminiu, determinare 400, 587, 595, 596
Aluminiu şi magneziu (mangan) (amestec), determinare 612
Aluminiu şi fier (amestec), determinare 607, 617
Aluminiu, fier şi crom (amestec), determinare 618
Aluminiu şi zinc (amestec), determinare 616
Aluminona 574
Amarant 378
Amestecuri de indicatori acido-bazici 127
Amestecuri de indicatori în mercurimetrie 638
Amestecuri de indicatori de adsorbţie 474
Amfoliţi 89
—, constante de disociere 664
— redox 283
Amidon, indicator 323, 401
Aminoacizi, determinare 200, 625
Amoniac lichid, produs ionic 83
Amoniac, determinare 255
Amoniac din sărurile de amoniu determinare 255
Amoniac în prezenţa hexametilentetraminei, determinare 259
Anhidridă acetică, produs ionic 83
Anilină, determinare 399
Anioni, determinare complexometrică 619
Antipirină 377
Apă grea, produs ionic 83
— oxigenată, determinare 352, 414
Apomorfină 369
Aprecierea unei metode de analiză 31
Argint metalic, substanţă etalon 483
—, determinare 510, 513, 593, 600
Arsen, determinare 370, 371, 380, 394
Arsenit de sodiu, soluţie 428
Arseniţi, determinare 385, 404
Arseniaţi, determinare 413, 505, 622
Atropină, sulfat, determinare 629
Azolitmină 132
Azotat de argint, substanţă etalon 483
— — —, soluţie 483
— — ceriu şi amoniu, substanţă etalon 389
Azotat mercuric, soluţie 642
— mercuros, soluţie 509
— (acetat) de plumb, soluţie 503
Azotiţi, determinare 353, 393
Azoviolet 126

Bariu, determinare 515, 523, 524, 592
BAL 602
Baze 86, 88
— Lewis 88
— Usanovici 88
— tari, determinare cu acizi tari 244
Benzidină 322, 343, 382, 576
Benzoilhidrazină, determinare 373
Benzoflavină 139
Bicarbonat alcalin (de sodiu), determinare 231
— — şi carbonat (amestec), determinare 525
Bicromat de potasiu, substanţă etalon 364, 424, 427, 433
— — — soluţie 364
Bicromaţi, determinare 412, 434
Biiodat de potasiu, substanţă etalon 177, 427
Bioxid de mangan, determinare 357, 434
— de plumb, determinare 434
— de sulf, determinare 630
Bismut, determinare 514, 588
Borax, substanţă etalon 242
Bordeaux 327
Brillant Ponceau 5R 327, 378
Brom, determinare 431
Bromatometrie 368
Bromat de potasiu, substanţă etalon 369, 427, 430
Bromat, soluţie 369
Bromaţi, determinare 431
Bromat şi bromură, soluţie 397
Bromură de pentametilen-1,5-bis-trimetilamoniu, determinare 627
— de tetraetilamoniu, determinare 627
Bromuri, determinare 376, 490, 491, 492, 493, 496, 500, 509, 510, 623, 643

Cadmiu, determinare 355, 356, 405, 409 584, 646, 647
Calceina 572
Calciu, determinare 351, 394, 583, 591
— şi magneziu (amestec), determinare 611
— (magneziu, mangan) şi fier (amestec), determinare 616
Calculul concentraţiei ionilor de hidrogen în soluţii de acizi tari şi baze tari 93
— — — — — — — de acizi slabi şi baze slabe 94

Cupru, determinare 416, 424, 542, 589, 647
— bivalent şi monovalent (amestec), determinare 416
Cu-ftalocianină 388
Cumarina 139
Cupru şi mercur (amestec), determinare 613
— şi cobalt (nichel) (amestec), determinare, 615
—, nichel şi fier (amestec), determinare 618
— şi plumb (amestec), determinare 615
— şi zinc (amestec), determinare 613
Cu-PAN 465, 573
Curăţirea vaselor de sticlă 38
Curba caracteristică a indicatorului 124, 649
Curbă de titrare cu punct de intersecţie 23
— — — — — — inflexiune 23
Curba de titrare la neutralizarea acizilor tari cu baze tari 178
— — — — — acizilor slabi cu baze tari 187
— — — — — acizilor slabi cu baze slabe 200
— — — — — acidului fosforic cu hidroxid de sodiu 228
— — — cu hidroxid de sodiu a sărurilor cu hidroliză acidă ale bazelor monovalente slabe 232
— — — — — — — — a sărurilor cu hidroliză acidă ale bazelor polivalente slabe 239
— — — la neutralizarea bazelor tari cu acizi tari 243
— — — — — bazelor slabe cu acizi tari 247
— — — — — bazelor slabe cuacizi slabi 256
— — — — — piperazinei cu acid clorhidric 262
— — — — amestecurilor de acizi tari cu acizi slabi 205
— — — — baze tari cu baze slabe 257
— — — prin reacţii redox 305
— — — a unui amestec de reducători (Sn^{2+} + Fe^{2+}) 314
— — — a unui amestec de oxidanţi (Fe^{3+} + Sn^{4+}) 317
— — — prin precipitare 442
— — — cu azotat de argint a unui amestec de halogenuri 452
— — — prin precipitare hidrolitică 516
Curba de titrare în complexometrie 530, 560
— — — cu azotat de argint a cianurilor 538
— — — în mercurimetrie 635
Descomplexare selectivă 603
Descompunerea selectivă a complexonaţilor 603
Derivaţi de tiouree, determinare 367
Determinarea intervalului de viraj al indicatorilor 649
Determinări prin multiplicare 355, 382
Determinări cu soluţia de iodat care se reduce la iodură 375
— — — — — — care se reduce la iod 376
— — — — — — care se reduce la I^+ 377
2,4-Diaminodifenilamină 322
o-Dianisidină 364
Diazoderivaţi, determinare 425
Dibromfluoresceină 475
2,6-Dibromfenolindofenol 322
Diclorfluoresceină 139, 474, 475
Dietilendiamină 545
Dietilditiocarbamat de sodiu 604
Difenilamină 322, 364, 382, 388, 475, 639
Difenilbenzidină 322, 364, 382, 388
Difenilcarbazidă 475 638
Difenilcarbozonă 465, 638
Diiodfluoresceină 475
2,3-dimercapto-1-propanol 602
2,3-dimercaptopropansulfonat de sodiu 602
Dimetilglioxima feroasă aminată 323
3,3′-Dimetilnaftidină 575
5,6-Dimetilferoină 364
m-Dinitrobenzen, determinare 425
Dinitrofenol 125
α-Dinitrofenol 133
γ-Dinitrofenol 133
α-Dioxime, determinare 624
Dismutaţie acido-bazică 111, 153, 156, 167
Disocierea apei 78
Dispersia determinărilor 26
Dispersia de selecţie. Distribuţie normală (Gauss) 28
Distribuţie Student 28
Ditizonă 465, 574
Dizolvanţi 63
— amfiprotolitici (protolitici) 78
— asemănători cu apa 63
— indiferenţi 63
— ionolitici 79
— neasemănători cu apa 63
— neindiferenţi 63
Duritatea apei, determinare 273

Echivalent gram 52
— — în reacţiile redox 286
Ecuaţia lui van't Hoff 80
EDTA 550
Efect de chelatizare 545
— entropic 547
— salin secundar 76
Efedrină clorhidrat, determinare 629

Piroluzită, determinare 415, 434
Plumb, determinare 514, 523, 585, 592, 595, 614, 615
— şi cupru (amestec), determinare 615
— şi mercur (amestec), determinare 615
Polifosfaţi 187, 422
Potasiu, determinare 501, 598, 599, 600
Potenţial la punctul de echivalenţă în titrarea redox, calcul 303
— redox 278
— normal redox 280
— — — aparent 281
Potenţiale normale redox ale unor sisteme 664
Precipitare selectivă 604
Precizia unei metode 26
Prelucrarea rezultatelor analizei chimice 25
Procedee combinate la titrarea complexometrică 611
Procedee speciale pentru determinări complexometrice 598
Produs ionic 84
— — al apei 80
— — apă grea 83
— — acetonitril 83
— — acid acetic anhidru 83
— — acid formic 83
— — amoniac lichid 83
— — anhidrică acetică 83
— — alcool etilic 81
— — alcool metilic 83
Punct de echivalenţă 22
Purpură de bromcrezol 132

Raportul concentraţiilor la punctul de echivalenţă la titrarea redox, calcul 300
Reducători, determinare iodometrică 403
— determinare indirectă hidrazinometrică 432
—, — complexometrică 629
Reductor 351
Regula celor trei sigma 27
rH 335
Rodamina B 325, 369, 402
Rodamina 6G 475
Roşu de clorfenol 125, 475
— de crezol 125, 132
— de Congo 132
— de fenol 125, 184
— de metil 125, 131, 132, 327, 369, 388, 475
— neutral 322
— de pirogalol 138, 571

Safranina T 322
Salicilat de metil, determinare 398
Sare Mohr, substanţă etalon, 347, 364, 383, 391, 424
Săruri 89
— slabe 89
— tari 89
Săruri acide, determinare 231
— acide ale unor alcaloizi, determinare 241
— alcaline şi alcalino-pământoase ale acizilor organici, determinare 274
— de amoniu, determinare 185
— cuaternare de amoniu, determinare 626
Secvestorul 550
Selecţie redusă 28
Seleniu, indicator 327
Semicarbazidă, determinare 373, 376, 409, 628
Senzori chimici 23, 120
— —, ion-selectivi 23
Setoglaucină 388
Setoglaucina O 639
Sistem redox 278
— — ireversibil 278, 279
— — reversibil 278
Sodiu, determinare 598, 600
Solubilitatea în apă a unor substanţe greu solubile 666
Soluţii acide, bazice şi neutre 92
— molare 56
— normale 57
— tampon acido-bazice 143
— tampon redox 282
Stabilitatea complexonaţilor 554
— sistemelor redox în apă 284
Standard primar 61
— secundar 62
Staniu, determinare 366, 371, 375, 410
Stibiu, determinare 371, 380, 386
Stiren, determinare 626
Stronţiu, determinare 591
Substanţe etalon (titrimetrice) 61
— — primare 61
— — secundare 62
— disprotide 78
— emprotide 78
— etalon (standarde secundare) în complexometrie 581
Substanţe organice, determinare complexometrică 624
Sulfat de ceriu şi etilendiamoniu, substanţă etalon 388, 433
— feros, soluţie 428
— de fier şi etilendiamoniu, substanţă etalon, 347, 364, 383, 391
— de hidrazină, substanţă etalon 370, 403
— de potasiu, soluţie titrată 515
Sulfat şi fosfat (amestec), determinare 507
Sulfaţi, determinare 413, 435, 502, 503, 504, 505, 525, 619, 620

Scanned with OKEN Scanner

Traductor chimic 23
Trietilentetramina (trien) 545, 602
Trilon B 550
Trinitroglicerină, determinare 425
Trioxid de arsen, substanță etalon 347, 369, 389, 403
Trioxid de xenon, determinare 417
Tropeolină 0 126
Tropeolină 00 125, 131, 135, 475
Tropeolină 000 125

Umbeliferonă 139, 474
Unitiol 602
Uraniu, determinare 354, 367, 384, 395, 597
Uree 638

Vanadatometrie 382
Vanadat de amoniu(meta), substanță etalon 383
Vanadat, soluție 383
Vanadiu, determinare 354, 366, 434, 589, 593, 597
Vapori, determinare complexometrică 629
Var, analiza 245
Variabila *t* (Student) 28
Varianță 26
Variația de *p*H 604
Variația valenței cationilor 611
Verde de metil 402
— malachit 402
Verificarea vaselor de măsurat volume 49
Versen 550
Versenat de sodiu 550
Violet de metil 131, 134, 402
Violet de pirocatechină 139, 465, 571
Viteza reacțiilor redox 294
Viteza de formare a complexonaților 610
Volumetria chimică 23
— fizico-chimică(instrumentală) 23

Xilencianol FF 345, 388
Xilenoloranj 138, 465, 573

Zaharoză, determinare 363
Zaharuri reducătoare, determinare 353, 394
Zinc, determinare 355, 356, 395, 405, 409, 514, 524, 584, 646, 647
Zinc și aluminiu (amestec), determinare 616
Zinc și cobalt (nichel) (amestec), determinare 614
— și cupru (amestec), determinare 613
— (plumb) și mercur (amestec), determinare 614
—, nichel și magneziu (amestec), determinare 618
Zirconiu, determinare 589

Scanned with OKEN Scanner

ERATĂ

Pag.	Rîndul	În loc de	Se va citi
199	6 jos	$5 \cdot 10^{-2n}$	$5 \cdot 10^{-2n}$
325	10 jos	... metiloranjul [9].	... metiloranjul [10].
326	17 jos	... acelaşi oxidant [10,11].	... acelaşi oxidant [11].
377	11 jos	$I^+ + Br^- = IBr$	$I^+ + Br^- \rightleftarrows IBr$
399	6 jos	... metalului (multiplicare).	... metalului (multiplicare) [88].
429	9 jos	... $NaHCO_3$ [149].	... $NaHCO_3$, $E_0 = 0{,}35V$ [149].
560	15 sus	$[Cd\ NH_3)_4]^{2+}$	$[Cd(NH_3)_4]^{2+}$

Scanned with OKEN Scanner